

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 March 2000 (20.03.00)	
International application No. PCT/EP99/05429	Applicant's or agent's file reference 991663wo
International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)	Priority date (day/month/year) 29 July 1998 (29.07.98)
Applicant KÖHNE, Heinrich et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
11 January 2000 (11.01.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer C. Villet
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM.
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

F23C 11/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06948

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

10. Februar 2000 (10.02.00)

BEST AVAILABLE COPY

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05429

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1999 (29.07.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 34 051.6	29. Juli 1998 (29.07.98)	DE
198 60 308.8	21. Dezember 1998 (21.12.98)	DE
199 27 045.7	14. Juni 1999 (14.06.99)	DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: KÖHNE, Heinrich [DE/DE];
Schönauer Friede 108, D-52072 Aachen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUCKA, Klaus [DE/DE];
Am Rosenhügel 26, D-52072 Aachen (DE). RUDOLPHI,
Ingo [DE/DE]; Rothe Gasse 23, D-52224 Aachen (DE).
GITZINGER, Heinz-Peter [DE/DE]; Roermonder Strasse
342, D-52072 Aachen (DE). HARTMANN, Lutz [DE/DE];
Heleneustrasse 2a, D-51643 Gummersbach (DE).(74) Anwalt: MEYERS, Hans-Wilhelm; Postfach 10 22 41,
D-50462 Köln (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD,
SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR UTILIZING A FUEL BY USING EXOTHERMIC PRE-REACTIONS IN THE FORM OF A COLD FLAME

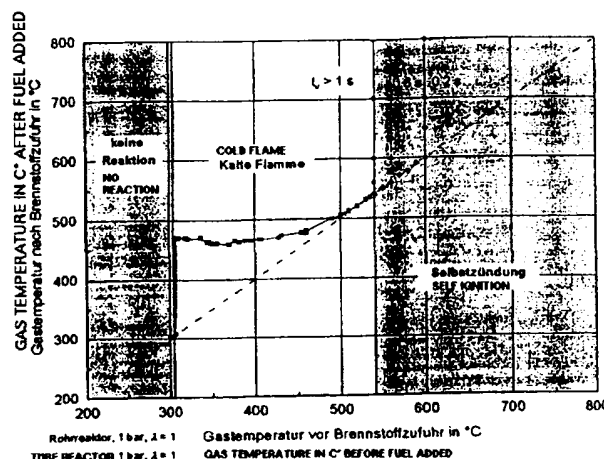
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERWERTUNG EINES BRENNSTOFFS UNTER NUTZUNG EXOTHERMER VORREAK-
TIONEN IN FORM EINER KALTEN FLAMME

(57) Abstract

A method for utilizing a fuel with an initial boiling temperature range of between 231 K and 830 K, characterized by the following features: (a) the fuel is brought into contact in a reaction chamber with at least one pre-heated oxidator at a pressure $p \geq 1$ bar and with a molar C/O ratio ranging from 1:0.14 – 1:25, whereby exothermic pre-reactions are initiated in the form of a cold flame, resulting in only partial conversion of the fuel and oxidator even when the oxidator-fuel mixture is homogeneous; (b) adjustment of the technically relevant residence time t_v of the mixture produced in the reaction chamber in step a) $t_v > 25$ ms at $p \leq 1$ bar and limited removal of heat from the reaction zone via an inert gas flow and/or the reaction chamber wall results in kinetic inhibition of the further reaction of the oxidizable mixture obtained using the cold flame, whereby spontaneous ignition of said mixture is avoided, especially for a foreseeable length of time.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Verwertung eines Brennstoffes, der einen Ausgangssiedetemperaturbereich bei 1 bar zwischen 231 K und 830 K aufweist, welches durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist: (a) der Brennstoff wird bei einem Druck $p \geq 1$ bar mit mindestens einem auf 520 K bis 880 K vorgewärmten Oxidator und einem molaren C/O-Verhältnis zwischen 1 : 0,14 bis 1 : 25 in einem Reaktionsraum so in Kontakt gebracht, daß exotherme Vorreaktionen in Form einer Kalten Flamme initiiert werden, die auch bei homogener Mischung von Brennstoff und Oxidator nur einen Teilumsatz des Brennstoffs und des Oxidators bewirken, und (b) durch Einstellen einer technisch relevanten Verweilzeit t_v , des in Schritt a) hergestellten Gemisches in den Reaktionsraum, von $t_v > 25$ ms bei $p \leq 1$ bar, und einer begrenzten Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone über einen Inertgasstrom, und/oder über die Reaktorwand eine kinetische Reaktionshemmung der Weiterreaktion des bei der Kalten Flamme entstandenen, oxidierbaren Gemisches eintritt, wodurch eine Selbstzündung desselben insbesondere für eine voraussagbare Zeit verhindert wird.

Bereiche der Reaktionen bei der Zerstäubung von Brennstoff in einen
heißen Luftstrom (HEIZÖL EL, $p = 1$ bar, $\lambda = 1$)RANGES OF REACTIONS DURING THE ATOMIZATION OF FUEL IN A HOT AIR
FLOW (HEATING, $p = 1$ bar, $\lambda = 1$)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Verwertung eines Brennstoffs unter
Nutzung exothermer Vorreaktionen in Form einer Kalten Flamme

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verwertung eines Brennstoffes, ein Produkt erhältlich gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, Verwendung des Produktes sowie eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Gemisches zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren.

Moderne und schadstoffarme Verfahren zur Verbrennung gasförmiger, flüssiger und fester Brennstoffe haben ein gemeinsames Konstruktionsmerkmal: Eine technisch ausgeklügelte Gemischaufbereitung. Die Gemischbildung stellt ein entscheidendes Kriterium für die Qualität der Verbrennung dar. Inhomogenitäten - gleich welcher Art z.B. Verteilung des Brennstoffs/Oxidators in einer Verbrennungskammer - führen im Allgemeinen zur Bildung von Schadstoffen. Bei lokal sauerstoffarmer Mischung können unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Ruß in Folge einer unvollständigen Verbrennung auftreten.

Diese Erkenntnisse führten bereits in der Vergangenheit zur Entwicklung von vormischenden Verbrennungssystemen. Bei gasförmigen Brennstoffen ist die Gemischbildung mit Sauerstoff oder Luft weniger aufwendig. Deshalb konnten hier bereits früh Verbesserungen erreicht werden.

Die Gemischbildung von Luft und flüssigen Brennstoffen ist in der technischen Umsetzung aufwendiger als bei gasförmigen Brennstoffen. Es gibt verschiedene Ansätze, ein homogenes Gemisch zu erzeugen. Die Systeme arbeiten mit einer

Zerstäubung der Flüssigkeit und/oder einer thermischen Aufbereitung, die zur teilweisen oder vollständigen Verdampfung in Luft oder Abgas führt.

Bei Mitteldestillaten führen Konzepte zur Verdampfung von Flüssigkeitsfilmen, die zum Beispiel an heißen Oberflächen herablaufen, über längere Zeit zu dem Problem der Bildung von Ablagerungen an den Oberflächen des Verdampfers. Dies wurde in verschiedenen Arbeiten unter anderem von Brand et al. (1981), Kostka et al. (1982) und Mallog et al. (1983) beschrieben. Die Ablagerungen sind Reaktionsprodukte aus Crackreaktionen, die bei Temperaturen oberhalb von 400 °C auftreten. Solch hohe Temperaturen bis oberhalb des Siedeendes des Mitteldestillats (380 °C bis 400 °C) sind aber für einen ausreichenden Wärmeübergang von der Verdampferwand an das flüssige Medium erforderlich. Die Ablagerungen führen zu einer Verschlechterung des Wärmeübergangs und damit zur Störanfälligkeit des Systems. Zur Vermeidung der Bildung von Ablagerungen muß der Kontakt des flüssigen Brennstoffs mit heißen Wänden vermieden werden.

Neuartige Brennerkonzepte für flüssige Brennstoffe, wie Oberflächenbrenner, stellen sehr hohe Anforderungen an die Gemischbildung von Brennstoff und Luft. Neben den Konzepten zur homogenen Gemischbildung gibt es auch Vormischkonzepte, die eine quasi-homogene Brennstoff-Luft-Gemischaufbereitung realisieren. Bei dem Oberflächenbrenner aus der Offenlegungsschrift DE 196 06 560 wird der Brennstoff unter Druck auf 100 °C bis 800°C erhitzt und in einen Mischraum eingespritzt. Durch die große Druckabsenkung am Ventilaustritt werden im Vergleich zur herkömmlichen Druckzerstäubung sehr kleine kolloiddisperse Tropfen erzeugt, die aufgrund der aggregationshemmenden Mechanismen eine gewisse Stabilität besitzen. Bei dem Aerosolbrenner von Schilling (1997) wird ein Ölnebel erzeugt, in dem eine mit Öl benetzte Sintermetallschicht mit erwärmter Luft durchströmt wird. In der Offenlegungsschrift DE 196 25 217 wird der flüssige Brennstoff mit einer herkömmlichen Druckzerstäubung in den erwärmten Luftstrom

eingedüst und verdampft. Je nach Wahl der Prozeßparameter (Temperatur, Luftmenge, Rauchgasmenge) kann eine partielle chemische Umsetzung des Öls erreicht werden.

Für die direkte Verdampfung kann der Brennstoff auch in einen vorgewärmten Luftstrom eingebracht und dort bei weiterer Wärmezufuhr vollständig verdampft werden. Die dazu notwendigen Temperaturen führen theoretisch jedoch zur Selbstentzündung des Gemisches. Bei der Gemischbildung von Gasen, wie zum Beispiel Methan (Erdgas), besteht diese Gefahr weit weniger (Figur 1).

Ferner besteht die Möglichkeit, den Brennstoff zunächst mit Wasserdampf zu verdampfen und anschließend mit der Verbrennungsluft zu vermischen (Stoffel et al, 1995).

Die Zündung von Kohlenwasserstoffen verläuft - anders als bei rein thermischen Zündungen - über die Bildung reaktiver Radikale, die das System zur Zündung veranlassen (Warnatz et al., 1993). Die Bildung dieser Radikale verläuft über chemische Kettenverzweigungsreaktionen und dauert eine gewisse Zeit. Während dieser sogenannten Induktionszeit, findet zwar ein chemischer Umsatz statt, die Temperatur der Mischung bleibt jedoch weitgehend konstant (Figur 2).

Für die thermische Betrachtung eines Systems stellt die beschriebene Induktionszeit also eine Zündverzugszeit dar. Diese ist von der Temperatur und vom Druck des Gemisches abhängig. Untersuchungsergebnisse liegen bisher vor allem bei Randbedingungen aus dem Bereich der Gasturbinen und der motorischen Verbrennung, also bei erhöhten Drücken und hohen Temperaturen, vor. Die Bestimmung der Zündverzugszeit ist stark von den Versuchsbedingungen, insbesondere der Versuchsanlage, abhängig. Die in der Literatur (Lefebvre, 1982; Pitsch, 1995; Spadaccini, 1982) genannten Werte differieren entsprechend. Lefebvre hat für die

Bestimmung der Zündverzugszeiten einen Rohrreaktor verwendet, bei dem die Brennstoffeindüsung in einem beheizten Luftstrom erfolgt und die Zündverzugszeit gleich der Induktionszeit bis zum Reaktionsbeginn (Fig. 2) ist. Bei der motorischen Verbrennung kann durch Selbstzündungen - zeitversetzt durch den Zündverzug - das Motorklopfen ausgelöst werden. Bei Gasturbinen wird der Einsatz der Vormischverbrennung zur Stickoxidreduzierung durch die Selbstzündung der Gemische bei hohen Drücken erschwert. Hier steht für die Gemischbildung nur die Zeit des Zündverzugs zur Verfügung, die bei hohen Drücken im Bereich einiger Millisekunden liegt.

Der Anstieg der Temperatur eines Gemisches bei der direkten Brennstoffzugabe in einen vorgeheizten Luftstrom kann mit exothermen Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit dem Luftsauerstoff erklärt werden. Diese führen zu einer Zündung des Gemisches. In der Literatur werden gleiche Effekte mit „Kalten Flammen“ beschrieben (Coffee et al., 1979; Affens et al., 1979). Coffee hat das Phänomen der Kalten Flammen bei Untersuchungen zum zu vermeidenden Motorenklopfen entdeckt. Kalte Flammen führen unter motorischen Reaktionsbedingungen (Verweilzeit, Druck und Temperatur) aber immer zur Selbstzündung des Gemischs. Affens beschreibt die Kalten Flammen unter atmosphärischen Bedingungen, als einen unter sicherheitstechnisch relevanten Gesichtspunkten negativen Effekt.

Für ein n-Heptan-Gemisch führen die Reaktionen der Kalten Flamme im Reaktionsrohr zu einem Anstieg der Temperatur und zu einer Stabilisierung auf dem erhöhten Niveau (Freytag, 1965). Hierbei wird die Reaktion durch ein fahles bläuliches Leuchten charakterisiert. Die Limitierung der stattfindenden chemischen Reaktionen beruht auf komplexen brennstoffspezifischen Mechanismen. Warnatz beschreibt ein Modell zur Erklärung der Limitierung bei einem bestimmten Temperaturniveau, ähnlich dem Phänomen der Kalten Flammen. Bei der Niedertemperatur-Oxidation

(800 K - 900 K) ist die Gleichgewichtsreaktion von Kohlenwasserstoffradikalen mit Sauerstoff zu Peroxiradikalen entscheidend.



An diese Reaktion schließen sich weitere Reaktionen zur Kettenfortpflanzung und Kettenverzweigung an. Der Schlüssel für die Entstehung der Kalten Flammen liegt in der mangelnden thermischen Stabilität der durch die Sauerstoffaddition gebildeten Vorläufer der Kettenreaktionen. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das chemische Gleichgewicht wieder auf die Seite der Kohlenwasserstoffradikale. Damit zerfallen die Peroxiradikale und eine Zündung wird verhindert.

Das der Erfindung zugrunde liegende technische Problem besteht darin, die angesprochenen Nachteile im Stand der Technik zu überwinden. Im Wesentlichen wird hierunter die Gemischbildung von flüssigem Brennstoff und Oxidator verstanden. Üblicherweise ist die Gemischbildung durch die Überlagerung der Effekte der Vermischung, der Verdampfung und der Hochtemperaturoxidation geprägt, die sich nur begrenzt durch die Zündverzugszeit zeitlich und räumlich trennen lassen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Kalte Flamme außerdem gezielt zur positiven Beeinflussung von Stoffeigenschaften genutzt.

Gelöst wird das technische Problem durch ein Verfahren zur Verwertung eines Brennstoffes, der eine Ausgangssiedetemperatur oder überwiegend einen Ausgangssiedetemperaturbereich bei 1 bar zwischen 231 K und 830 K aufweist, welches durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

- (a) der Brennstoff wird bei einem Druck $p \geq 1$ bar mit mindestens einem auf 520 K bis 880 K oder bei niedrigerem Druck mit einer Absenkung des Temperaturbereichs vorgewärmten Oxidator und einem molaren C/O-

Verhältnis zwischen 1 : 0,14 bis 1 : 25 in einem Reaktionsraum so in Kontakt gebracht, daß exotherme Vorreaktionen in Form einer Kalten Flamme initiiert werden, die auch bei homogener Mischung von Brennstoff und Oxidator nur einen Teilumsatz des Brennstoffs und des Oxidators bewirken, und

(b) durch Einstellen einer technisch relevanten Verweilzeit t_v , des in Schritt a) hergestellten Gemisches in den Reaktionsraum, von $t_v > 25$ ms bei $p \leq 1$ bar und Verweilzeiten, die bei Erhöhung des Druckes unter sonst gleichen Bedingungen kleiner werden, und einer begrenzten Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone über einen Inertgasstrom mit einem Verhältnis des Wärmekapazitätstroms des Oxidators $\dot{M} \cdot c_p$ zum Produkt aus Brennstoffmassenstrom \dot{M}_b und Heizwert H_u , das im adiabaten Reaktionsraum $\dot{M} \cdot c_p / \dot{M}_b \cdot H_u > 2 \times 10^{-4} K^{-1}$ ist, und/oder über die Reaktorwand mit einer Wärmestromdichte \dot{q} von $\dot{q} < 85 \text{ kW/m}^2$ eine kinetische Reaktionshemmung der Weiterreaktion des bei der Kalten Flamme entstandenen, oxidierbaren Gemisches eintritt, wodurch eine Selbstzündung desselben insbesondere für eine voraussagbare Zeit verhindert wird.

Unter den Zustandsparametern werden insbesondere der Gesamtdruck, die Partialdrücke der Edukte, insbesondere von Oxidator und Brennstoff, sowie die Anfangstemperaturen der Edukte verstanden. Die Prozeßparameter umfassen die geometrischen Daten der Apparatur, die Aufenthaltszeit, die über die Apparatur ein- oder ausgekoppelten Wandwärmeströme, sowie das Rezirkulationsverhältnis vom rezirkulierten Produktstrom in die Reaktionszone zum eingesetzten Eduktstrom.

Vorzugsweise ist die Verweilzeit t_v bei $p \leq 1$ bar größer als 500 ms.

Die Verweilzeit beschreibt diejenige Zeit, die das bei der Kalten Flamme entstandene Gemisch im jeweiligen Reaktionsraum verharret. Die Verweilzeit wird durch Division von Reaktorvolumen V durch Volumenstrom des Gemisches \dot{V} zu $t_v = V/\dot{V}$ bestimmt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die Verweilzeit des Gemisches im Reaktionsraum länger sein als die nach der Methode von Lefebvre ermittelte Zündverzugszeit.

Das erfindungsgemäße Verfahren nutzt das Phänomen der Kalten Flamme. Während bisher die Kalte Flamme im Stand der Technik als ein Nachteil beschrieben wird, der zu vermeiden ist, wird nunmehr im erfindungsgemäßen Verfahren das Phänomen gezielt genutzt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können wichtige, derzeit ausschließlich auf der Basis von Gasen (v.a. Erdgas) betreibbare Prozesse auf den Einsatz von flüssigen Brennstoffen erweitert werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird also beispielsweise bei Verwendung von Heizöl EL die flüssige Brennstoffphase in eine gasförmige Phase konvertiert. Der Einsatz eines homogenen Brenngas-Luftgemisches ermöglicht beispielsweise im Gegensatz zu herkömmlichen Ölbrennern, daß die Schadstoff- und Geräuschemissionen aus der Verbrennung deutlich gesenkt sowie kompaktere Kesselsysteme eingesetzt werden können.

Es handelt sich bei den Kalten Flammen um exotherme Reaktionen des insbesondere flüssigen Brennstoffes bei Anwesenheit eines Oxidators, die zu einer spontanen Temperaturerhöhung von bis zu 180 K führen. Prinzipiell finden neben den exothermen Reaktionen auch endotherme Reaktionen statt. In jedem Fall ist die Bruttoreaktion exotherm. Ähnliche Temperaturerhöhungen können auch durch partielle Oxidation des Brennstoffes erreicht werden, in dem die Luftmenge entsprechend reduziert wird. Der Unterschied zur Kalten Flammen Reaktion besteht unter ande-

rem darin, daß bei der Kalten Flamme nur ein Teilumsatz des Oxidators und Brennstoffs erfolgt. Bei der partiellen Oxidation wird der zugeführte Brennstoff nur partiell umgesetzt, da nur eine begrenzte Menge des Oxidator vorhanden ist. Im Gegensatz zur Kalten Flamme wird der zugeführte Oxidator in der Reaktion vollständig verbraucht.

Wird beispielsweise Heizöl EL als Brennstoff eingesetzt, bildet die Kalte Flamme ein Gemisch aus Ketonen, Aldehyden und anderen Verbindungen. Zum erstmaligen Einleiten der chemischen Reaktionen der Kalten Flamme ist eine definierte Temperatur oder -bereich des Oxidators erforderlich. Diese Temperatur wird als Initiierungstemperatur festgelegt. Einstelldaten der Initiierungstemperatur für Heizöl EL gehen aus Fig. 3 hervor. Nach Initiierung der Kalten Flamme definiert man hingegen die Betriebstemperatur. Unter der Betriebstemperatur wird diejenige Temperatur verstanden, die einen stabilen Betrieb der Kalten Flamme gewährleistet. In der Praxis ist der Bereich zwischen minimaler und maximaler Temperatur zum Betrieb der Kalten Flamme größer als für deren Initiierung.

Die Temperaturerhöhung setzt zum Beispiel bei Heizöl EL für ein Luftverhältnis von $\lambda = 0,7$ bis 2,0 und atmosphärischem Druck bei einer Initiierungstemperatur von etwa 310 °C ein. Als Brennstoffe kommen im wesentlichen Kohlenwasserstoffe, Gemische von Kohlenwasserstoffen mit nicht Kohlenwasserstoffen, in Form von Emulsionen und/oder Suspensionen mit in Kohlenwasserstoff im wesentlichen unlöslichen Flüssigkeiten, insbesondere Wasser im Gemisch mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff und/oder Alkanolen, insbesondere C_1 - C_4 -Alkanolen in Frage.

Der Oxidator ist eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das gegenüber dem insbesondere flüssigen Brennstoff ein höheres chemisches Oxidationspotential besitzt. Vorzugsweise werden Sauerstoff, Ozon, Luft, Abgase aus überstöchiometrischer Verbrennung, eine Sauerstoff enthaltende Verbindung, wie Peroxide enthaltende

Verbindung, Schwefeloxide, Stickoxide (N_yO oder NO_x) oder Gemische davon eingesetzt.

Bei der Brennstoffzugabe in einen unter atmosphärischem Druck zugeführten Luftstrom treten bei Temperaturen über $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ exotherme Vorreaktionen zwischen Brennstoff, wie Heizöl EL, n-Heptan, RME oder Iso-Oktan, und Oxidator, vorzugsweise Luft, auf. In Fig. 3 sind die Ergebnisse eigener Versuche, bei denen Heizöl EL als Brennstoff am Anfang des Strömungsweges in einen Heißluftstrom gemischt wird, dargestellt. Unterhalb einer Grenztemperatur von $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ ließ sich keine Temperaturerhöhung messen. Dies bedeutet, daß bei diesen Temperaturen keine oder nur in einem geringen Maße Reaktionen ablaufen. Ab einer Lufttemperatur von $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ trat eine Erhöhung der Temperatur auf etwa $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein.

Für Heizöl EL-Luft-Mischungen stellt die Temperatur von $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ offenbar einen Grenzwert dar, denn der weitere Anstieg der Lufttemperatur vor der Brennstoffzerstäubung erhöhte die Gemischtemperatur nicht. Diese Temperatur kann damit als Gleichgewichtstemperatur für die beschriebene Oxidationsreaktion der Kalten Flammen gelten. Bei einer Lufttemperatur oberhalb von $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der Temperaturanstieg des Gemisches nur noch sehr gering. Exotherme Reaktionen in Form der Kalten Flammen scheinen unter den gewählten Randbedingungen nicht mehr abzu-
laufen. Wird die Lufttemperatur über $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht, so beginnt für das Gemisch der Bereich der Selbstzündung, der dem Zündverzug unterworfen ist (siehe auch Fig. 6).

Der Temperaturverlauf der Kalten Flamme entlang des Strömungswegs in Abhängigkeit der Starttemperatur ist in Fig. 4 wiedergegeben. Wie bereits aus Fig. 3 ersichtlich, ist die Endtemperatur der Kalten Flamme weitgehend unabhängig von der Starttemperatur. Der anfängliche Temperaturabfall vor Beginn der Kalten Flamme resultiert aus der Verdampfungsenthalpie des flüssigen Brennstoffes.

Bei der Gemischbildung flüssiger Brennstoffe überlagern sich Effekte der Verdampfung und der Mischung mit dem Oxidator. Zur genauen Bestimmung der einzelnen Effekte ist sowohl die Einspritzung des flüssigen Brennstoffs in den Luftstrom als auch die Zugabe von vorverdampftem Brennstoff untersucht worden. Hierbei zeigte sich, daß die Endtemperaturen der Kalten Flammen unabhängig von der Art der Brennstoffzugabe ähnliche Werte erreichen.

Im Hinblick auf den Betrieb von Verbrennungssystemen ist der Einfluß des Luftverhältnisses auf das erfindungsgemäße Verfahren von Interesse. Die Erhöhung des Luftverhältnisses führt kaum zu Veränderungen der Endtemperatur des Gemischs nach Brennstoffzufuhr. Ein höheres Luftverhältnis stellt einen vergrößerten Ballastmassenstrom dar, der bei der Temperaturerhöhung durch das erfindungsgemäße Verfahren mehr Wärme aufnimmt. In Fig. 5 sind die sich einstellenden Phänomene in Abhängigkeit von den Startbedingungen dargestellt. Die quadratischen Punkte stellen Einstellungen zu Beginn der Brennstoffzufuhr dar, die zur Ausbildung einer Kalten Flamme führen. Es stellt sich eine Endtemperatur zwischen 470 °C und 480 °C ein.

Im Bereich der Unterstöchiometrie gibt es neben dem Bereich der Ausbildung einer Kalten Flamme auch Bereiche der Starteinstellungen, hier mit Kreuzen dargestellt, die zur Zündung des Gemisches führen. Durch gezielte Maßnahmen der Temperaturregulierung im Bereich der Kalten Flammen, z.B. durch Wärmeabfuhr über die Reaktorauswand, lassen sich die Zündungen im Bereich der Unterstöchiometrie vermeiden und ein sicherer Betrieb der Kalten Flammen gewährleisten.

Im Bereich der Temperaturen bis 540 °C konnten keine Zündungen des Gemisches beobachtet werden. Wird dagegen die Temperatur der Luftströmung über 550 °C bis 600 °C erhöht, so entzündet sich das Gemisch. Eine Zündung tritt nicht auf, wenn die Aufenthaltszeit unterhalb der Zündverzugszeit t_v liegt. Die Grenze zwischen den

ermittelten Zündbedingungen und den Bedingungen für einen Zündverzug stellt die gesuchte Abhängigkeit der Zündverzugszeit von der Temperatur dar (Fig. 6). Die Ergebnisse zeigen, daß die Zündverzugszeiten von Mitteldestillaten unter atmosphärischen Bedingungen im Bereich von mehreren Zehntelsekunden liegen.

Unterhalb von 550 °C können Zündverzugszeiten von über einer Sekunde erwartet werden. Der Verlauf der Zündverzugszeit läßt eine Grenztemperatur im technisch interessanten Zeitbereich erwarten. Unterhalb dieser Temperatur kann eine Zündung sicher ausgeschlossen werden. Damit wird es möglich, ein homogenes Gemisch aus Brennstoff, Oxidator und Kalte Flamme-Produkten in einer Mischkammer zu erzeugen und sicher zu transportieren.

Weiterhin sind Versuche mit unterschiedlichen Brennstoffen durchgeführt worden (Fig. 7). Es zeigte sich, daß die Start- und Endtemperaturen der eingesetzten Brennstoffe nahezu identisch sind. Bis auf die Starttemperatur von RME, die bedingt durch die Siedebereich von 330 °C bis 340 °C erhöht liegt, liegen alle Temperaturen innerhalb eines schmalen Bandes. Es konnte hiermit eine geringe Abhängigkeit der Kalten Flamme vom Siedepunkt oder Siedeverlauf des Kohlenwasserstoffs gezeigt werden. Auch die Bindungsart der Kohlenwasserstoffe hat keinen signifikanten Einfluß.

In Fig. 8 ist eine Vorrichtung gezeigt, welche zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignet ist. Mit Hilfe einer solchen Vorrichtung wurden die in Fig. 3 bis 7 gezeigten Daten unter atmosphärischen Druckbedingungen gemessen. Mit 4 ist ein Reaktionsrohr bezeichnet, dem eine Zufuhr- und Mischeinrichtung des Oxidators 6 angegliedert ist. Unter dem hier verwendeten Begriff Oxidator 2 sind im Allgemeinen die Stoffe gemeint, die gegenüber dem Brennstoff 1 ein höheres Oxidationspotential aufweisen. In den gebräuchlichen Anwendungsfällen handelt es sich hierbei um Luft oder molekularen Sauerstoff, aber auch um zu-

rückgeführte Gase aus einer überstöchiometrischen Verbrennung. Es sind jedoch auch andere Gase mit höherem Oxidationspotential gegenüber dem Brennstoff in Betracht zu ziehen, denen durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Verwertung widerfahren soll, wie beispielsweise Schwefeloxide.

Der Brennstoff 1 wird der Mischeinrichtung 6 über eine Brennstoffdüse 7 zugeführt. Der hier verwendete Begriff Brennstoff 1 umfasst primär alle kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffe, wie Mitteldestillate oder Ähnliche. Darüber hinaus werden hierunter aber auch Gemische aus Kohlenwasserstoffen mit nicht Kohlenwasserstoffen verstanden. Diese werden getrennt, als Emulsion und/oder Suspension dem Verfahren zugeführt. Die mit nicht Kohlenwasserstoffen bezeichneten Stoffe sollen einerseits zur Verfahrensoptimierung beitragen, hierunter wird insbesondere Wasser verstanden. Andererseits kann eine Beimischung mit nicht Kohlenwasserstoffen sinnvoll sein, um durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Verwertung dieser Zusatzstoffe, wie beispielsweise Kohlenstoff, zu erzielen.

Das entstandene Brennstoff-Oxidator-Gemisch strömt ausgehend von der Mischeinrichtung 6 axial durch das Reaktionsrohr 4. Zur Initiierung der exothermen Reaktionen der Kalten Flamme ist eine geeignete Wahl der Zustands- und Prozessparameter erforderlich. Beispielhaft soll das Verfahren für Heizöl EL als Brennstoff 1 und Luft als Oxidator 2 ausgeführt werden. Das Reaktionsrohr besteht im vorliegenden Beispiel aus einem isolierten dünnwandigen Edelstahlrohr mit einer Länge von 1000 mm und einem Durchmesser von 100 mm (siehe Fig. 8). Das Öl wird über ein herkömmliches Druckzerstäubungssystem 7 zugeführt. Die Brennstoffleistung beträgt dabei 10 bis 20 kW. Die Luft wird der Mischeinrichtung 6 unter atmosphärischen Druckbedingungen mit einem Mischdruck von 500 bis 700 Pa zugeführt. Zur Initiierung der Kalten Flamme muss der Luftstrom entsprechend erwärmt werden. Hierzu wird die der Mischeinrichtung zugeführte Luft 2 durch einen Luftvorwärmer auf die Initiierungstemperatur geheizt. Versuche mit dem in Fig. 8 dargestellten adiabaten

Kalte Flammen-Generator, bei dem die Wandwärmeverluste durch eine Mantelheizung vermieden werden (ideale Isolation), ergeben einen Vorzugsbereich der Initiierungstemperatur von 310 °C bis 450 °C. Hierbei zeigt sich der Einfluss des eingestellten Luftverhältnisses λ als vernachlässigbar. Beispielsweise muß für eine Leistung von 12 kW und $\lambda = 1,0$ ein Ölmassenstrom $\dot{M}_b = 1,0$ kg/h und ein Luftmassenstrom $\dot{M}_L = 13,5$ kg/h eingestellt werden. Die Kalte Flamme kann dabei durch Variation des Ölmassenstroms bei einem Luftverhältnis im Bereich von $\lambda = 0,3$ bis 2,0 sicher initiiert werden. Die Kalte Flamme äußert sich im abgedunkelten Raum als fahles bläuliches Leuchten und kann durch Messung eines limitierten Temperaturanstiegs auf etwa 480 °C nachgewiesen werden. Das Kalte Flammen Produkt ist ein durch Fremdzündung entzündbares Gemisch.

Der hier verwendete Begriff Luftverhältnis λ beschreibt das Verhältnis der zugeführten Sauerstoffmenge zu der für einen vollständigen Umsatz des eingesetzten Brennstoffes erforderlichen Mindestsauerstoffmenge.

Die exothermen Reaktionen der Kalten Flammen rufen in der Reaktionszone 5 einen spontanen Temperaturanstieg hervor, der auf einen Teilumsatz des Brennstoffes zurück zu führen ist. Der Teilumsatz des Brennstoffes ist ein charakteristisches Merkmal der Kalten Flammen und grenzt diese gegenüber einer herkömmlichen Verbrennung ab. Bei homogener Mischung des Brennstoff-Oxidator-Gemisches läßt sich bei unterstöchiometrischer Reaktionsführung der Kalten Flamme, beispielsweise $\lambda = 0,5$, eine noch relativ hohe Sauerstoffkonzentration in den Kalte Flamme-Produkten 3 feststellen. Demgegenüber wird der vorhandene Sauerstoff bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung mit gleichem Luftverhältnis vollständig (nahe der Nachweisgrenze) aufgebraucht. Die Kalte Flamme-Produkte 3 setzen sich demnach aus den Reaktionsprodukten der Kalten Flamme, aber auch aus den nur zum Teil umgesetzten Edukten, d.h. dem Brennstoff und Oxidator, zusammen.

Aufgrund der für die Kalte Flamme charakteristischen reaktionskinetischen Hemmung ist der Temperaturanstieg des Gemisches limitiert, so daß eine Selbstzündung der bei der Kalten Flamme entstandenen Kalte Flamme-Produkte vermieden wird. Es ergibt sich für den Einsatz von Heizöl EL und Luft unter atmosphärischen Druckbedingungen eine maximale Gemischtemperatur von etwa 480 °C, dabei ist diese weitgehend unabhängig vom eingestellten Luftverhältnis (siehe Fig. 5 und Fig. 7).

Je nach Ausgangssiedetemperatur oder -bereich wird der mit 1 bezeichnete Brennstoff dem Verfahren flüssig oder gasförmig zugeführt. Insbesondere stellt die Gemischaufbereitung von flüssigen Brennstoffen in vielen technischen Anwendungsfällen ein bedeutendes Problem dar. Schlechte Zerstäubung von flüssigen Brennstoffen führt zu Inhomogenitäten bei der Gemischaufbereitung und damit zur Bildung von Schadstoffen. Das erfindungsgemäße Verfahren trägt im Wesentlichen zur Verbesserung der Gemischbildung bei. Durch den Reaktionsmechanismus der Kalten Flammen erfolgt eine Molekülkettenverkleinerung der Kohlenwasserstoffe, die maßgeblich zur Absenkung der Siedetemperatur oder des Siedetemperaturbereichs beiträgt. Die in flüssiger Form eingesetzten Kohlenwasserstoffe können in die Gasphase überführt werden, wodurch die Gemischaufbereitung wesentlich verbessert wird. Nach Abkühlung auf Umgebungstemperaturbedingungen liegt das Produkt in bis zu drei Zuständen vor, in gasförmiger, flüssiger und in kolloid disperser Phase (Nebel/Aerosol). Dabei kann der Anteil der kolloid dispersen Phase überwiegen. Des Weiteren trägt das erfindungsgemäße Verfahren durch sein Temperaturniveau wesentlich zur Verdampfung des flüssigen Brennstoffes bei.

Die freigewordene Energie der exothermen Reaktion der Kalten Flamme unterstützt die Verdampfung und erzeugt ein Gasgemisch, das je nach Prozeßparametern, z.B.

Wärmeabgabe über die Reaktorauswand, sowohl bei überstöchiometrischen als auch unterstöchiometrischen Bedingungen keine Selbstzündung zeigt.

Die Initiierungs- und/oder die Betriebstemperatur der Kalten Flammen läßt sich durch eine Reihe von Maßnahmen absenken. Aus der Verbrennungstechnik bekannt ist die Rezirkulation von Reaktionsprodukten in die Reaktionszone. In den Fig. 9a bis 9c sind, basierend auf dem in Fig. 8 dargestellten Kalte Flammen-Generator, drei etablierte Verfahren zur Rezirkulation von Reaktionsprodukten dargestellt. Bei allen Verfahren werden die Kalte Flammen-Produkte 3 in die Reaktionszone 5 zurückgeführt. In Fig. 9a erfolgt die Rezirkulation innerhalb des Reaktionsrohres 14. Man spricht von einer internen Rezirkulation. Dahingegen werden die Reaktionsprodukte 3 in Fig. 9b und Fig. 9c außerhalb des Reaktionsrohres 4 der Reaktionszone 5 zugeführt (externe Rezirkulation). Hierbei unterscheiden sich Fig. 9b und Fig. 9c durch den Ort der Einkopplung der Reaktionsprodukte 9.

Bei der Rezirkulation von Kalte Flammen-Produkten und/oder von Produkten aus nachfolgenden Prozeßschritten in die Verdampfungszone gelingt es, die Betriebstemperatur der Kalten Flamme zu senken. Der insbesondere flüssige Brennstoff wird in einem Gemisch aus Luft und Produkten der Kalten Flamme einem Phasenwechsel unterworfen. Durch Rezirkulation der Kalte Flammen Produkte erhöht sich der Inertgasstrom, wodurch insbesondere für stark unterstöchiometrische Betriebsweisen die Selbstzündungsneigung inhibiert wird.

Darüber hinaus kann die Reaktionskinetik der Kalten Flammen durch gezielte Druckerniedrigung beeinflußt und damit die Starttemperatur gesenkt werden. Die Zugabe von geeignet katalytisch wirkenden Stoffen erniedrigt die zur Initiierung der Kalten Flamme erforderliche Aktivierungsenergie und trägt ebenso zum Absenken der Starttemperatur bei.

Für das Erreichen der Initiierungs- oder der Betriebstemperatur (bisher einheitlich in Anspruch 6 Starttemperatur genannt) ist ein Aufheizen des Oxidatorstroms erforderlich. Fig. 10 gibt ein Ausführungsbeispiel zur Einkopplung der Wärme in den in Fig. 8 dargestellten Kalte Flammen-Generator 10 wieder. Das den Kalte Flammen-Generator 10 verlassende Kalte Flammen-Produkt 3 wird hierbei einer nachfolgenden Prozeßstufe 11 zugeführt, dabei liegt die Temperatur des aus der Prozeßstufe 11 austretenden Gemischs 12 oberhalb der Oxidatortemperatur. Die zur Initiierung der Kalten Flamme erforderliche Wärmemenge wird dem Gemisch 12 durch den Oxidator-Vorwärmer 8 entzogen und in dem Oxidator 2 zugeführt.

Bei dem Verfahrensablauf in Fig. 11 wird die zum Erreichen der Betriebstemperatur erforderliche Wärme direkt aus dem Kalte Flammen-Produkt 3 entzogen und über den Oxidator-Vorwärmer 8 dem Oxidator 2 zugeführt. Eine weitere Möglichkeit der Wärmeeinkopplung ist in Fig. 12 veranschaulicht. Bei dieser Variante erfolgt die Wärmeeinkopplung an das Brennstoff-Oxidator-Gemisch über das Reaktionsrohr 4 des Kalte Flammen-Generators aus Fig. 8. Die Wärme kann beispielhaft durch eine elektrische Beheizung oder einen beliebigen Wärmekapazitätsstrom eingebracht werden. Eine weitere Form der Wärmeeinkopplung zur Brennstoffvorwärmung ist möglich.

Das im Kalte Flammen-Generator (Fig. 8) gewonnene Kalte Flammen-Produkt 3 liegt nach Abkühlung auf Umgebungstemperatur in gasförmiger, flüssiger und/oder kolloid disperser Phase vor. Durch die durch die Kalte Flamme in der Regel unterstützte Molekülkettenverkleinerung der Kohlenstoffketten liegt die Siedetemperatur oder der Siedetemperaturbereich des Kalte Flammen-Produkts 3 in jedem Fall unter der oder dem des eingesetzten Brennstoffes 1.

Je nach Bedarf läßt sich das Kalte Flamme-Produkt 3 durch Wahl der Zustands- und Prozeßparameter beeinflussen. Für Anwendungen der Gemischaufbereitung oder Synthesegasgewinnung ist es erforderlich, den Brennstoff weitgehend in die Gasphase zu überführen. Aus eigenen Versuchen ist bekannt, daß sich die Endtemperatur der Kalten Flamme nahezu unabhängig von der Starttemperatur auf einen konstanten Wert einstellt (siehe Fig. 3 und 4). Bei energetischer Betrachtung ergibt sich bei niedrigen Betriebstemperaturen im Betriebstemperaturbereich aufgrund der höheren Temperaturdifferenz ein entsprechend höherer Brennstoffumsatz. Gasanalysen des Kalte Flammen Produkts bestätigen, daß sich bei niedrigen Betriebstemperaturen ein höherer Brennstoffumsatz in der Gasphase einstellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise eingesetzt zur Aufbereitung und/oder Veredelung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere in Raffinerien oder in der chemischen Verfahrenstechnik, der Synthesegasherstellung, der Schutzgasherstellung, zur Bereitstellung von gasförmigen Brennstoffen für mobil oder stationär eingesetzte Brennstoffzellen, wie in Kraftfahrzeugen, Schienenfahrzeugen, Schiffen, Flugzeugen und/oder der Kraftwärmekopplung, zur Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen und/oder Feuerungsanlagen, zur Trennung von Stoffströmen von Begleitstoffen und Ähnlichem.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bisher ausschließlich für gasförmige Brennstoffe genutzte Verbrennungstechniken nun auch für flüssige Energieträger anwendbar. Der Einsatz flüssiger Brennstoffe ist in innovativen Systemen zur Versorgung mit Heizwärme und/oder elektrischer Energie, der Kraftwärmekopplung durch Blockheizkraftwerke, möglich, da durch die vollständige Vergasung der Vorteil der Gasmotoren mit den niedrigeren Brennstoffkosten flüssiger Brennstoffe verbunden werden kann. Die Abgasnachbehandlung ist durch diese Anwendung

stark vereinfacht oder kann sogar komplett entfallen. Als weiteres Beispiel wird hier der Einsatz in Stirlingmaschinen genannt. Die Kalten Flammen können hierbei als Vorstufe im Prozeß der Wärmeerzeugung integriert werden.

Für den Einsatz flüssiger Brennstoffe in Brennstoffzellen kann das erfindungsgemäße Verfahren als „Vergaser“ verwendet werden. Die Anforderung der Versorgung mit einem homogenen Prozeßgas mit hohem Heizwert wird erfüllt. Insbesondere für mobile Anwendungen besteht ein wesentlicher Vorteil in der einfachen Handhabung des ursprünglichen Brennstoffs in Bezug auf Lagerung und Sicherheit.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Gemisch mit neuen Eigenschaften erzeugt. Die Zusammensetzung des Brennstoffs ändert sich aufgrund der chemischen Reaktionen. Temperaturmessungen bei Umgebungsdruck und stöchiometrischen Bedingungen zeigen, daß bei Betriebstemperaturen um 300°C und Atmosphärendruck nahezu unabhängig vom Luftverhältnis beispielsweise 10 % der im Brennstoff (HEL) gebundenen chemischen Energie bereits in dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt wird. Durch Oxidations- und Zerfallsreaktionen reagieren dabei hauptsächlich lange Kohlenwasserstoffketten zu kurzen Molekülen.

Die Randbedingungen des Verfahrens können so eingestellt werden, daß das entstehende Produkt einen wesentlich niedrigeren Siedebereich als der ursprüngliche Brennstoff hat. Damit werden für den Einsatz dieser Technik in neuen Anwendungsbereichen zusätzliche Prozeßschritte möglich. Denkbar ist eine begrenzte Rückkühlung des Gases, die eine sichere Handhabung des Gemisches ermöglicht. Eine Zündung nach dem Radikalkettenmechanismus kann vollständig unterdrückt werden. Damit hat man die Möglichkeit, das Produktgas sicher aus den Aufbereitungsverfahren zum Verbraucher zu transportieren und zu speichern. Der Modulationsbereich kann damit von der Leistungsschwankung eines beliebigen Verbrauchers entkoppelt werden.

Es gelingt darüber hinaus, das Verfahren so zu steuern, daß sogar selektiv petrochemische Synthesebausteine (z. B. Olefine oder Formaldehyd) mit hoher Ausbeute entstehen und eine Abtrennung dieser Kohlenwasserstoffe aus dem Produktgas interessant wird.

Ein großer Anwendungsbereich der Kalten Flamme liegt in der Herstellung von Synthesegasen jeglicher Art. Unter Synthesegas werden sowohl Gasströme verstanden, die in einem kontinuierlichen Prozeß erzeugt und eingesetzt werden, aber auch solche, die nach Erzeugung gespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt zur Anwendung kommen.

In der Materialveredelung (z.B. bei Metallen) ist es beispielsweise erforderlich, eine reduzierende Atmosphäre, ein sogenanntes Endogas, zu erzeugen, das eine Oxidierung des zu verarbeitenden Materials unterbindet. Endogas wird üblicherweise durch eine understöchiometrische Verbrennung von Erdgas unter Wasserbeimischung hergestellt. Die Hauptgaskomponenten sind dabei CO, CO₂, H₂, H₂O, sowie Inertgaskomponenten. Je nach Einstellung der Prozeßparameter (Wasser-Brennstoff-Verhältnis, Luftverhältnis und Temperatur) kann die Zusammensetzung des Endogases beeinflußt werden. Bei der Verwendung flüssiger Brennstoffe in einer understöchiometrischen Verbrennung kommt es zur unerwünschten Rußbildung. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Umsetzung flüssiger Brennstoffe in die Gas- und Dampfphase in einer stark understöchiometrischen Atmosphäre ohne merkliche Rußablagerungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise zum Antrieb von mobilen Vorrichtungen jeglicher Art, insbesondere Fahrzeugen, eingesetzt. Beispielsweise liefert das erfindungsgemäße Verfahren aufbereitete Brennstoffe für Otto-/Dieselmotoren und/oder Brennstoffzellen.

In ähnlicher Weise liefert das erfindungsgemäße Verfahren aufbereitete Brennstoffe, die zur Kraft-, Stromerzeugung und/oder Wärmebereitstellung in immobilen Vorrichtungen eingesetzt werden. Beispielsweise können die aufbereiteten Brennstoffe in Blockheizkraftwerken (BHKWs), Stromgeneratoren, Brennstoffzellen sowie Feuerungsanlagen benutzt werden.

Vorzugsweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren als Oxidator Luft und/oder Sauerstoff verwendet und die Edukte aus Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden unterstöchiometrisch, vorzugsweise bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,2$ bis $0,7$, zugeführt. Durch Zugabe von Wasser oder Wasserdampf lassen sich die für die Endogasherstellung erforderlichen Gaskomponenten synthetisieren.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Stufe (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein weiterer Stoffstrom der Stufe (b) zugeführt, der im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen, Gemischen von Kohlenwasserstoffen und nicht Kohlenwasserstoffen entspricht. Unter nicht Kohlenwasserstoffen wird bei der Synthesegasherstellung insbesondere Wasser und/oder Wasserdampf verstanden, wodurch im Wesentlichen zur Verfahrensverbesserung durch Verringerung der Rußbildungsneigung beigetragen wird. In einer anderen Anwendungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als nicht Kohlenwasserstoff Luft zugeführt werden, um damit eine luftgestufte Verbrennung (Luftstufung) zu erzielen. Wie bei der Synthesegasherstellung wird die Kalte Flamme bei einem niedrigen Luftverhältnis, beispielsweise bei $\lambda < 1$, eingestellt. Zum Einstellen der erforderlichen Sauerstoffmenge, z.B. zum Einleiten einer vollständigen Verbrennung, wird dem Kalte Flammen-Produkt anschließend Luft oder Abgas einer überstöchiometrischen Verbrennung beigemischt.

In Fig. 20 ist ein weiteres Ausführungsbeispiel für einen Verbrennungsprozeß mit Brennstoffstufung zur Stickoxidreduzierung dargestellt, bei dem Gemisch der Stufe (b) aus Anspruch 1 ein weiterer Stoffstrom zugeführt wird. Bei der sogenannten dreistufigen Verbrennung wird das understöchiometrisch erzeugte Kalte Flammen-Produkt 3 mit Luft 2 in der Primärstufe überstöchiometrisch unter hoher NO-Produktion umgesetzt. Der Anteil des eingeleiteten Kalte Flammen-Produkts in dieser Stufe beträgt, bezogen auf das im Kalte Flammen-Generator 10 erzeugte Produkt, ca. 70 %. In der zweiten Stufe wird das restliche Kalte Flammen-Produkt eingemischt, so daß sich eine insgesamt reduzierende Atmosphäre einstellt, in der dann das in der ersten Stufe gebildete NO zu N_2 reduziert wird. Im Stand der Technik stellt die Eindüsung und Mischung des flüssigen Brennstoffes in die zweite Verbrennungsstufe ein wesentliches Problem dar. Die Öleindüsung in einen heißen Gasstrom ruft häufig Crackreaktionen und Ablagerungen von Ölbestandteilen im Bereich der ölführenden Teile und heißen Oberflächen hervor, die durch das erfindungsgemäße Verfahren überwunden werden. Der vollständige Ausbrand erfolgt in der Tertiärstufe, wo durch Zugabe sogenannter Restluft insgesamt überstöchiometrische Bedingungen eingestellt werden.

Bei den Energieumwandlungssystemen gewinnen Brennstoffzellen künftig an Bedeutung. Zur Energieerzeugung werden diese nach dem heutigen Stand der Technik vorzugsweise mit gasförmigen Brennstoffen beaufschlagt. Vornehmlich wird molekularer Wasserstoff als Energieträger für Brennstoffzellen verstanden. Darüber hinaus ermöglichen einige Brennstoffzellen auch den Einsatz von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und auch Kohlenmonoxid. Um den Einsatz von flüssigen Brennstoffen für Brennstoffzellen zu ermöglichen, sind technisch aufwendige Umsetzungsverfahren, wie die Dampfreformierung, die autotherme Reformierung oder die (katalytische) partielle Oxidation, erforderlich. Verfahren, die im großtechnischen Maßstab etabliert sind, lassen sich auf die für Brennstoffzellen relevanten

Leistungsbereiche nicht problemlos skalieren. Prinzip bedingt kommt es bei diesen Verfahren unter anderem zur Rußbildung und infolge der hohen Prozeßtemperaturen zu Wirkungsgradeinbußen.

Hierbei wird das Phänomen der Kalten Flamme genutzt, um die genannten Probleme zu lösen. Wie bereits bei der Synthesegasherstellung beschrieben, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Umsetzung von flüssigen Brennstoffen in die Gasphase. Versuche mit Heizöl EL und Luft unter atmosphärischen Druckbedingungen in einer Vorrichtung gemäß Fig. 8 bestätigen, daß das Verfahren bei einem für Brennstoffzellen relevanten Luftverhältnis von $\lambda = 0,3$ ohne Rußablagerung durchführbar ist. Mit einem zusätzlichen Einbau zur Rezirkulation gemäß Fig. 9b und einer Verweilzeit von $t_v = 0,85$ s läßt sich das Luftverhältnis bei Umgebungsdruck sogar bis $\lambda = 0,1$ absenken.

Vorzugsweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren als Oxidator Luft und/oder Sauerstoff verwendet und die Edukte aus Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden unterstöchiometrisch, vorzugsweise bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,2$ bis $0,7$, zugeführt. Je Prozeßführung ist es sinnvoll, zumindest teilweise das sauerstoffhaltige Abgas der Brennstoffzellenreaktion als Oxidator zu verwenden.

Vorzugsweise wird das aus Stufe (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Produkt durch bekannte Verfahrensschritte, vorzugsweise der partiellen Oxidation, der Dampfreformierung und/oder der Shiftgasreaktion (Wassergasreaktion) in ein für Brennstoffzellen geeignetes Brenngas, wie beispielsweise Wasserstoff, oder einem Brenngasgemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und/oder kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, überführt.

Fig. 13 stellt ein Ausführungsbeispiel für die Umsetzung von flüssigen Brennstoffen in ein für Brennstoffzellen geeignetes Brenngas dar. Unter dem mit 17 gekennzeichneten Begriff Brennstoffzellen geeignetes Brenngas, werden diejenigen Gasgemische verstanden, die als Brennstoff für Brennstoffzellen verwendet werden können. Je nach Brennstoffzellen-Typ, wie beispielsweise der Membranbrennstoffzelle (PEMFC) oder den Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC, MCFC), ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Zusammensetzung des Brenngases. Für den Einsatz in Brennstoffzellen werden als Brennstoff 1 vorzugsweise Mitteldestillate, wie Heizöl EL, Diesel-, Benzinkraftstoffe, Kerosin oder ähnliche, verstanden.

Für Brennstoffzellen geeignetes Brenngas kann beispielsweise hergestellt werden, wenn Heizöl EL und die vorgewärmte Verbrennungsluft unterstöchiometrisch mit einem geringen Luftverhältnis, insbesondere $\lambda = 0,1$ bis $0,5$, dosiert werden und in einen Kalte-Flammen-Prozeß eingekoppelt werden. Die Vorwärmung kann dabei nach den oben beschriebenen Methoden erfolgen. Das den Kalte Flammen-Generator 10 verlassende Produktgemisch 3 wird in einer anschließenden Verfahrensstufe zur H_2 -Gewinnung 15 verwertet. Hierbei können technisch bekannte Verfahren, wie die (katalytische) partielle Oxidation oder die autotherme Reformierung nachgeschaltet werden. Zur optionalen CO-Konvertierung 16 durchläuft das synthetisierte Gasgemisch üblicherweise eine Shiftstufe (Wassergasreaktion) und eventuell eine nachfolgende Kohlenmonoxid-Feinreinigung.

Um Rückwirkungen aus dem Bereich der Hochtemperaturoxidation, der partiellen oder vollständigen Oxidation, auf die Reaktion der Kalten Flamme zu verhindern, sind beide Reaktionsräume durch eine strömungstechnische und thermische Entkopplung zu trennen. Die strömungstechnische Entkopplung kann beispielsweise durch eine Flammenrückschlagsicherung ausgeführt werden, die durch lokale Erhöhung der Gemisch-Strömungsgeschwindigkeit ein Zurückwandern der Flammen-

wurzel aus der Hochtemperaturoxidation verhindert. Ein Ausführungsbeispiel einer Flammenrückschlagsicherung 21 ist in Fig. 18 dargestellt. Die thermische Entkopplung soll vermeiden, daß sich das Kalte Flammen-Produkt vor dem Eintreten in die Hochtemperaturoxidation an heißen Oberflächen entzündet. Die heißen Oberflächen können hierbei durch Wärmeleitung aus der Hochtemperaturoxidation hervorgerufen werden.

Durch Variation der in den Prozeß eingekoppelten Stoffströme, insbesondere Wasser und Öl, läßt sich der beschriebene Verfahrensablauf modifizieren. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Stufe (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein weiterer Stoffstrom der Stufe (b) zugeführt, der im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen, Gemischen von Kohlenwasserstoffen und nicht Kohlenwasserstoffen besteht.

Je nach Randbedingungen ist es vorteilhafter die Kalte Flamme bei einem höheren Luftverhältnis zu initiieren als für die Synthesegasherstellung erforderlich ist. Um dennoch das erforderliche Brennstoff-Oxidator-Verhältnis einzustellen, kann der Kalte Flammen-Generator 10 mit einer zweistufigen Brennstoffzuführung versehen werden (siehe Fig. 14). Hierbei werden Brennstoff 1 und Oxidator 2 dem Kalte Flammen-Generator 10 zunächst mit einem höheren, als für den Prozeß erforderlichen Luftverhältnis zugeführt. Die zweite Brennstoffeindüsung reguliert das für den Prozeß erforderliche Luftverhältnis. Der positive Nebeneffekt der nachträglichen Eindüsung von flüssigen Brennstoffen resultiert daraus, daß dem Gemisch im Reaktor Verdampfungswärme entzogen wird und damit die Gemischtemperatur reduziert wird. Hierdurch kann ein erneutes Initiieren der Kalten Flamme eingeleitet werden, so daß ein weiterer Brennstoffumsatz und damit die weitere Vergasung des Brennstoffes erfolgen kann.

Eine weitere Maßnahme ist die Wasser- oder Wasserdampfeinspeisung 14 in die Reaktionszone der Kalten Flamme (siehe Fig. 15). Wasser oder Wasserdampf werden üblicherweise bei unterstöchiometrischen Reaktionen zur Verhinderung der Rußbildung eingesetzt und dienen in dem erfindungsgemäßen Verfahren gleichzeitig zur Verbesserung der Wasserstoffausbeute. Die Eindüsung von flüssigem Wasser ruft durch die Verdampfungsenthalpie zusätzlich eine Abkühlung des Kalte Flammen-Produkts hervor, daß wegen der Absenkung der Starttemperatur einen erhöhten Brennstoffumsatz in der Kalten Flamme erwarten läßt.

Das Gemisch aus Stufe (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zumindestens teilweise einer Druckerhöhung unterzogen werden. Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer nachträglichen Druckerhöhung sieht der Einsatz zur Anwendung in Wärmekraftmaschinen vor.

In Fig. 16 ist der in Fig. 8 dargestellte Kalte Flammen-Generator in Kombination mit einer Verbrennungskraftmaschine 18 dargestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren fungiert hierbei zur Gemischaufbereitung der nachfolgenden Verbrennungskraftmaschine 18. Der Brennstoff 1, vornehmlich ein Mitteldestillat, wie Diesel, Benzin oder ähnliche, und der Oxidator 2, vorzugsweise Luft, wird dem Kalte Flammen-Generator 10 mit einem technisch sinnvollen Luftverhältnis zugeführt. Das resultierende Produktgasgemisch 3 wird in der nachfolgenden Verbrennungskraftmaschine 20 unter ottomotorischen Bedingungen komprimiert und anschließend verbrannt. Das die Verbrennungskraftmaschine 18 verlassende Abgas 19 dient zur Vorwärmung des Brennstoff-Oxidator-Gemisches im Kalte Flammen-Generator 10.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens in Kombination mit einer Verbrennungskraftmaschine liegt in der wesentlich besseren Gemischaufbereitung im Vergleich zu herkömmlichen Otto- und Dieselmotoren, was zugleich eine Reduktion der Schadstoffe zur Folge hat. Bei Dieselmotoren wird insbesondere durch Ruß- und NO_x -Reduzierung die Erreichung des ULEV-Standards ermöglicht. Desweiteren ermöglicht die Vorvergasung durch die Kalte Flamme die Realisierung von Magermotor-Konzepten, die eine wesentliche Wirkungsgradsteigerung gegenüber etablierten Techniken ermöglicht. Magermotoren sind im wesentlichen Ottomotoren, die, gegenüber herkömmlichen Motoren mit einer nahstöchiometrischen Verbrennung, mit wesentlich höheren Luftverhältnissen (bis zu $\lambda = 4$) arbeiten, wodurch eine starke Reduzierung der NO_x -Bildung erreicht wird.

Untersuchungen an einem Versuchsaufbau gemäß Fig. 14 zeigen, daß ein ottomotorischer Betrieb mit dem Kalte Flammen-Produkt auf Basis von Diesel als Brennstoff 1 möglich ist. Wegen der verbesserten Klopfestigkeit des Kalte Flammen-Produkts (im Vergleich zu Ottokraftstoffen) kann der ottomotorische Betrieb bei wesentlich höheren Prozeßdrücken erfolgen. Hierdurch sind erhebliche Wirkungsgradsteigerungen insbesondere im Teillastbetrieb gegenüber herkömmlichen Ottomotorprozeßen zu erwarten.

Aufbauend auf Fig. 16 ist der Verbrennungskraftmaschinen-Prozeß in Fig. 17 hinsichtlich einer Wirkungsgradsteigerung optimiert. Das den Kalte Flammen-Generator 10 verlassende Produktgemisch 3 wird beispielhaft in einem herkömmlichen Turbinenabgaslader 20 vorkomprimiert und in dem nachgeschalteten als Ladeluftkühler fungierenden Oxidator-Vorwärmer 8 gekühlt. Der hierbei übertragene Wärmestrom dient zur Vorwärmung der eingesetzten Luft 2. Die Maßnahmen, Turbinenabgaslader in Kombination mit Ladeluftkühler, verbessern im Wesentlichen den Füllungsgrad der Verbrennungskraftmaschine 18 und damit zugleich den

Wirkungsgrad. Der in der Motorentechnik verwendete Begriff Füllungsgrad beschreibt das Verhältnis des in den Zylinder eingebrachten Gemischvolumens zu dem eigentlichen Zylinderhubvolumen, jeweils bezogen auf atmosphärische Druckbedingungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, einen einheitlichen Vergaser für unterschiedliche flüssige Brennstoffe (z. B. Benzin, Kerosin, Diesel) einzusetzen, wodurch ein Vielstoffmotor in einfacher Weise realisierbar wird.

Weitere Anwendungen im Bereich der Verbrennungstechnik sind denkbar. Hierbei ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren den Einsatz flüssiger Brennstoffe in Anwendungen, die bisher nur auf gasförmige Brennstoffe beschränkt waren. Beispielfhaft kann der Kalte Flammen-Generator einem Turbinenprozeß vorgeschaltet werden, um ein homogenes Brennstoff-Verbrennungsluft-Gemisch zu erzeugen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich die Zündverzugszeit des erzeugten brennbaren Gemisches mit dem Turbinenprozeß angleichen.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Gemisch aus Stufe (b) zumindest teilweise einem Trennprozeß, vorzugsweise einem thermischen Trennprozeß unterzogen werden.

Spektralanalysen der Kalte Flammen-Produkte 3, sowohl in gasförmiger als auch in flüssiger Phase, bestätigen, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Stoffverwertung des eingesetzten Brennstoffes vollzogen wird. Je nach Bedarf lassen sich die Produkte durch Einstellen der Zustands- und Prozeßparameter, wie Temperaturführung, Druck, Mengenverhältnis der Einsatzstoffe und/oder katalytische Einwirkung, gezielt beeinflussen. Fig. 19 stellt einen Stoffverwertungs- und Stoff-

trennungsprozeß dar. Hierbei wird dem Kalte Flammen-Generator 18 ein Trennapparat 32 (z.B. Phasentrennung, Membrantrennung, Adsorption, Absorption) nachgeschaltet. Einsatzgebiete für den dargestellten Stoffverwertungs- und Trennungsprozeß ergeben sich unter anderem in Raffinerieanwendungen (Synthese von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Alkenen; Teiloxidierung von Kohlenwasserstoffen zur Bildung von Ketonen, Aldehyden oder Karbonsäuren; Abtrennung von unerwünschten Erdölfraktionen, wie Stickstoff-, Chlor-, Fluor- und/oder Schwefelverbindungen und Ähnlichen) oder der Synthesegasherstellung zur Abscheidung unerwünschter Bestandteile (Schwefelabscheidung bei der Brenngasherstellung für Brennstoffzellen). Prinzipiell ist es denkbar, Rohölfraktionen durch das erfindungsgemäße Verfahren einer ersten Stoffbehandlung zu unterwerfen.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem neuen Produkt, welches erhältlich ist durch irgendeinen der weiter oben beschriebenen Verfahrensschritte.

In Fig. 18 ist eine konstruktive Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Ölbrenner für Feuerungsanlagen mit einer thermischen Leistung vorzugsweise größer 1 kW dargestellt (Schnittzeichnung). Kernbestandteil des dargestellten Brenners ist der aus Fig. 8 bekannte Kalte Flammen-Generator. Die Reaktionszone der Kalten Flamme 5 bildet sich hierbei im gesamten Gebiet des Reaktionsrohres 4 und dem durch das Brennerrohr 22 und das Reaktionsrohr 4 gebildeten Ringspalt aus. Das gesamte System wird von dem Mantelrohr 23 umschlossen. In dem sich zwischen dem Mantelrohr 23 und dem Brennerrohr 22 ergebenden Ringspalt wird das Produktgas 3 verbrannt. Die zum Einleiten der Kalten Flammen benötigte Wärme wird gemäß dem Vorwärmungsprinzip in Fig. 12 aus dem Bereich der Verbrennung 24, der als Porenkörper oder als Hohlraum ausgestaltet ist, entzogen und über die Brennrrohrwand 22 in die Prozeßzone der Kalten Flammen 5 eingekoppelt. Zur Absenkung der Starttemperatur wird die in Fig. 9b) dargestellte externe Rezikulati-

on 9 der Kalte Flammen-Produkte 3 konstruktiv umgesetzt. Als Rückschlagsicherung dient der mit 21 dargestellte Flammenhalter.

Literaturverzeichnis

Affens, R. S.; Sheinson, W. A.: Autoignition: The Importance of the Cool Flame in the Two-Stage-Process. Naval Research Laboratory, Washington D.C.. In: Loss Prevention, American Institut of Chemical Engineers, 1979 (Band 13). S. 83 – 88.

Brand, R.; Schilling, J.; Müller, W.: Experimentalstudie zur Entwicklung eines neuen Haushaltsölbrenners, Bundesministerium für Forschung und Technik (BMFT), Forschungsbericht T 81-006, 1981

Coffee, R. D.: Cool Flames and Autoignition: Two Oxidation Processes. In: Loss Prevention, American Institut of Chemical Engineers, 1979 (Band 13). S. 74 – 82.

Freytag, H. H.: Handbuch der Raumexplosionen. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1965.

Kostka, H.; Michel, A.: Regelbarer Vergasungsbrenner kleiner Leistung, Bundesministerium für Forschung und Technik (BMFT), Forschungsbericht T 82-038, 1982

Lefebvre, A.; Freeman, W.; Cowell, L.: Spontaneous ignition delay characteristics of hydrocarbon fuel/air mixtures, NASA Contractor Report 175064, 1986

Mallog, J.; Eisfeld, F.: Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Kraft- und Arbeitsmaschinen im Fachbereich Maschinenwesen: Auslegung von regelbaren Verdampfungsbrennern für Hausheizungen kleinerer Leistung mit hoher Energieausnutzung. Eggenstein: Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, 1983 (BMFT - FB - T 83-229) - Forschungsbericht im Auftrag des Bundesministerium für Forschung und Technik

Pitsch, H.; Müller, U. C.; Peters, N.: Modellierung des Zündvorgangs am Einspritzstrahl bei dieselmotorischer Verbrennung, In: VDI Berichte Nr. 1193, 1995, S. 533 - 540

Schilling, S.: Aerosolbrenner mit reaktivem Flammenhalter als Flächenbrenner für Kleinstleistungen. In: Brennpunkt (1997), Nr. 34, Heft Nr. 11, S. 3 - 5

Spadaccini, L. J.; TeVelde, J. A.: Autoignition characteristics of aircrafttype fuels, In: Combustion and Flame 46, 1982, S. 283 - 300

Stoffel, B.; Reh, L.: Conversion of liquid to gaseous fuels for lean premixed combustion. International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Houston, Texas, 1995

Warnatz, J.; Maas, U.: Technische Verbrennung, Springer Verlag, Berlin, 1993, ISBN 3-540-56183-8, S. 104 ff.

Zabetakis, M. G. ; Furno, A. L. ; Jones, G. W.: Minimum spontaneous ignition temperatures of combustibles in air. In: Ind. & Eng. Chem. (1954) No. 46, S. 2173 - 2178

Ansprüche

1. Verfahren zur Verwertung eines Brennstoffes, der eine Ausgangssiedetemperatur oder überwiegend einen Ausgangssiedetemperaturbereich bei 1 bar zwischen 231 K und 830 K aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß

(a) der Brennstoff bei einem Druck $p \geq 1$ bar mit mindestens einem auf 520 K bis 880 K oder bei niedrigerem Druck mit einer Absenkung des Temperaturbereichs vorgewärmten Oxidator und einem molaren C/O-Verhältnis zwischen 1 : 0,14 bis 1 : 25 in einem Reaktionsraum so in Kontakt gebracht wird, daß exotherme Vorreaktionen in Form einer Kalten Flamme initiiert werden, die auch bei homogener Mischung von Brennstoff und Oxidator nur einen Teilumsatz des Brennstoffs und des Oxidators bewirken, und

(b) durch Einstellen einer technisch relevanten Verweilzeit t_v , des in Schritt a) hergestellten Gemisches in den Reaktionsraum, von $t_v > 25$ ms bei $p \leq 1$ bar und Verweilzeiten, die bei Erhöhung des Druckes unter sonst gleichen Bedingungen kleiner werden, und einer begrenzten Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone über einen Inertgassstrom mit einem Verhältnis des Wärmekapazitätsstroms des Oxidators $\dot{M} \cdot c_p$ zum Produkt aus Brennstoffmassenstrom \dot{M}_b und Heizwert H_u , das im adiabaten Reaktionsraum $\dot{M} \cdot c_p / \dot{M}_b \cdot H_u > 2 \times 10^{-4} K^{-1}$ ist, und/oder über die Reaktorwand mit einer Wärmestromdichte \dot{q} von $\dot{q} < 85 \text{ kW/m}^2$ eine kinetische Reaktionshemmung der Weiterreaktion des bei der Kalten Flamme entstandenen, oxidierbaren Gemisches eintritt, wodurch eine Selbstzündung desselben insbesondere für eine voraussagbare Zeit verhindert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Brennstoff im Wesentlichen Kohlenwasserstoffe, Gemische von Kohlenwasserstoffen mit nicht Kohlenwasserstoffen, in Form von Emulsionen und/oder Suspensionen mit in Kohlenwasserstoff im wesentlichen unlöslichen Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, im Gemisch mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff und/oder Alkanolen eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Oxidator Sauerstoff, Ozon, Luft, Abgase aus überstöchiometrischer Verbrennung, eine Sauerstoff enthaltene Verbindung, wie Peroxide enthaltene Verbindung, Schwefeloxide, Stickoxide (N_2O oder NO_x) ist.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei eine mindestens teilweise Verdampfung und/oder Vernebelung des Brennstoffes erzielt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Gemisch aus Schritt (b) von Anspruch 1 in ein System der Stufe (a) des Anspruchs 1 mindestens teilweise zurückgeführt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Starttemperatur der exothermen Vorreaktionen durch Druckerniedrigung des Gemisches von Oxidator und Brennstoff, durch Rezirkulation zumindest eines Teils des Gemisches der Stufe (b) des Anspruchs 1 und/oder Zugabe eines Katalysators gesenkt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die zur Initiierung der Reaktionen der Stufe (a) aus Anspruch 1 notwendige Energie aus der exothermen Vorreaktion gemäß Stufe (a) des Anspruchs 1 und/oder durch Einkopplung von Energie aus einem nachgeschalteten Prozeß bezogen wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Gemisch der Stufe (b) des Anspruchs 1 bei einem niedrigeren Temperaturbereich kondensiert, als demjenigen, der dem Ausgangssiedetemperaturbereich des Brennstoffs entspricht.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Aufbereitung und/oder Veredelung von Brennstoffen, insbesondere in Raffinerien, der Synthesegasherstellung, der Schutzgasherstellung, zur Bereitstellung von gasförmigen Brennstoffen für Brennstoffzellen, zur Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen und/oder Feuerungsanlagen, zur Trennung von Stoffströmen von Begleitstoffen.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Antrieb von mobilen Vorrichtungen, wie Fahrzeugen.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Einsatz in immobilen Vorrichtungen, wie Vorrichtungen zur Kraft-, Stromerzeugung und/oder Wärmebereitstellung.
12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei als Oxidator vorzugsweise Luft und/oder Sauerstoff verwendet wird und die Edukte aus Schritt (a) von Anspruch 1 unterstöchiometrich, vorzugsweise bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,2$ bis $0,7$, zugeführt werden.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei dem Gemisch der Stufe (b) des Anspruchs 1 ein weiterer Stoffstrom zugeführt wird, der dem in Anspruch 2 definierten Brennstoff oder auch nicht Kohlenwasserstoffen, insbesondere wasserstoffhaltigen Stoffen, entspricht.
14. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Produkt aus Stufe (b) von Anspruch 1 durch technisch bekannte Verfahrensschritte, vorzugsweise der partiellen Oxidation, der Dampfreformierung und/oder der Shiftgasreaktion (Wassergasreaktion), in ein für Brennstoffzellen geeignetes Brenngas, wie beispielsweise Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und/oder kurzkettige Kohlenwasserstoffe, überführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 9 und/oder 14, wobei die Brennstoffzelle eine Membranbrennstoffzelle (PEMFC) ist.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei das Gemisch aus Stufe (b) des Anspruchs 1 zumindest teilweise einer Druckerhöhung unterzogen wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei das Gemisch aus Stufe (b) des Anspruchs 1 zumindest teilweise einem Trennprozeß, vorzugsweise einem thermischen Trennprozeß, unterzogen wird.
18. Produkt erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17.
19. Verwendung des Produkts nach Anspruch 9 in einem Verfahren nach Anspruch 18.

20. Vorrichtung zur Erzeugung eines Gemisches aus Stufe (b) des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff mittels einer Brennstoffzuführung mit dem Oxidator, der beispielhaft durch eine Oxidatordüse zugeführt wird, in Kontakt kommt, um dann in einem Reaktionsrohr eine Kalte Flamme zu bilden, welche durch Rezirkulation von vorzugsweise Kalte-Flammen-Produkten, die durch interne und/oder externe Rezirkulation der Reaktionszone zugeführt werden, teilweise ihre Zustands- und/oder Prozeßparameter nach Stufe (a) und (b) des Anspruchs 1 ändern können.

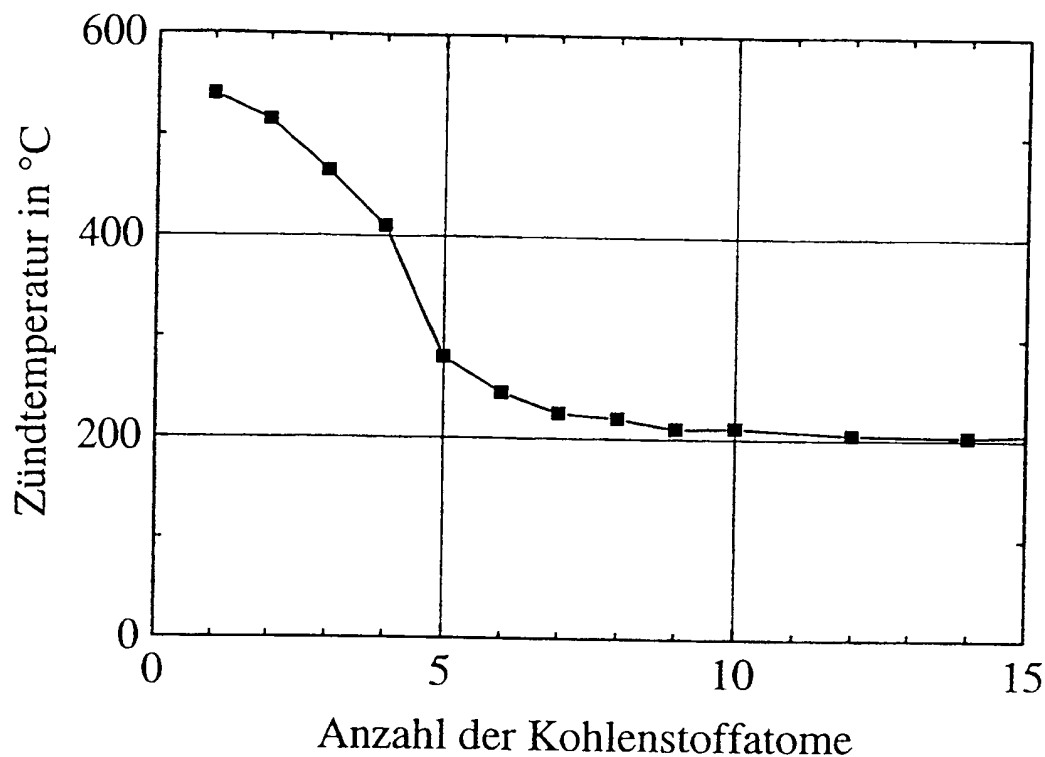


Fig. 1 Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Kohlenstoffkettenlänge (Zabetakis et al., 1954)

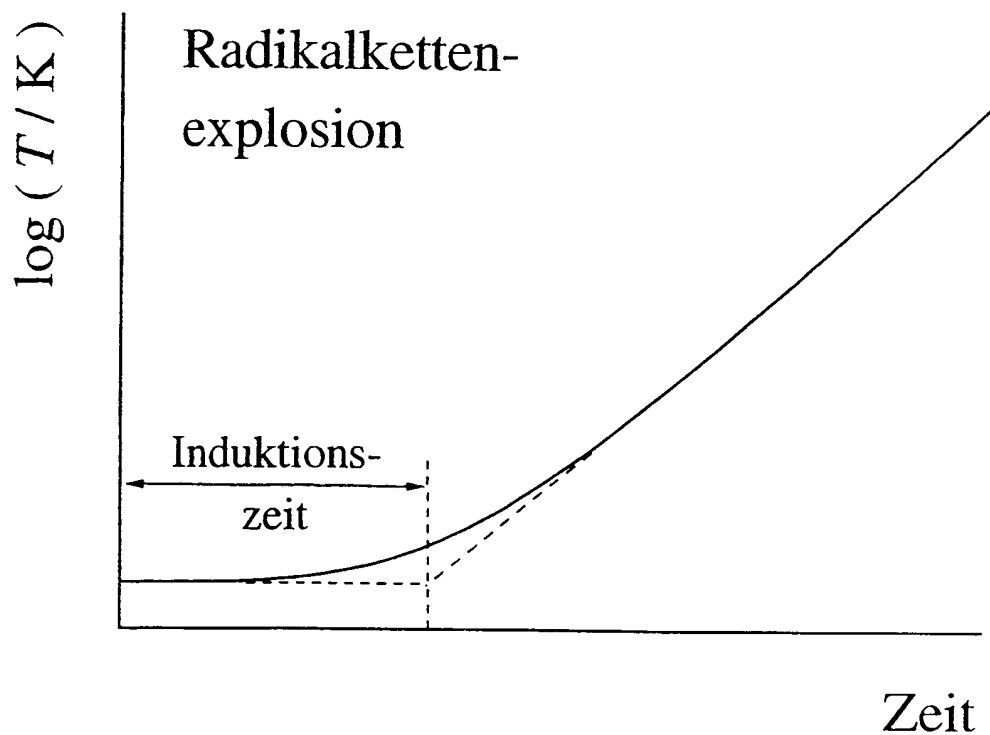


Fig. 2 Schematischer Temperaturverlauf bei einer Radikalkettenexplosion (Warnatz et al., 1993)

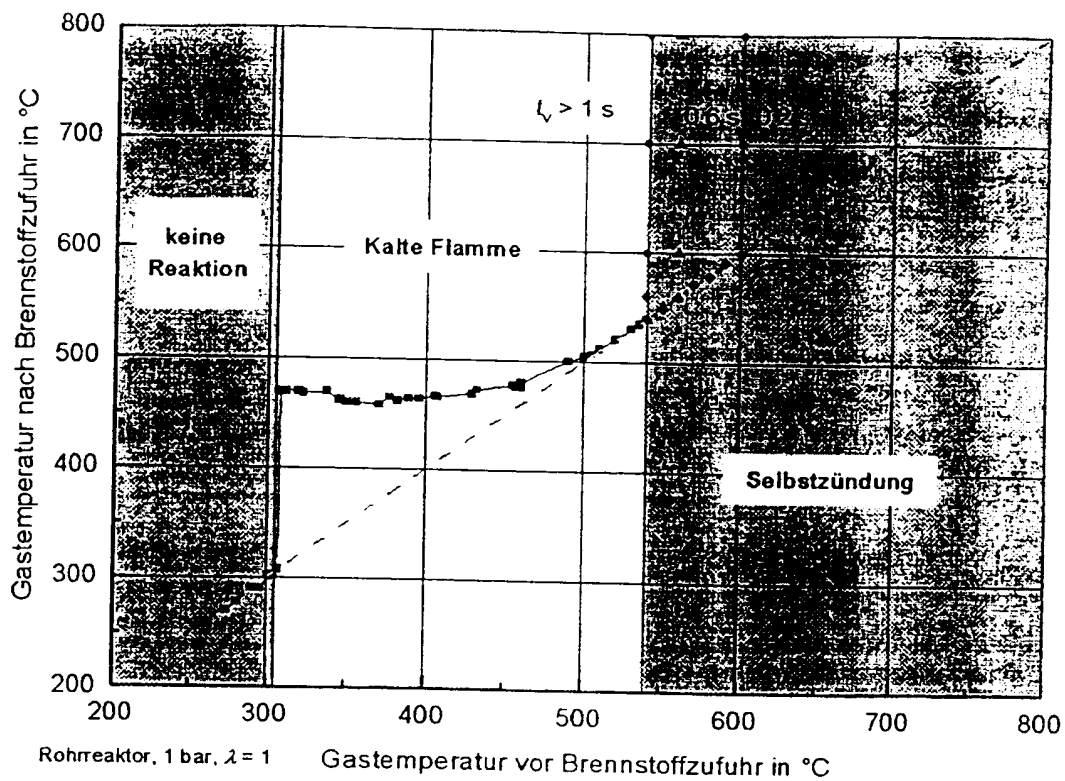


Fig. 3: Bereiche der Reaktionen bei der Zerstäubung von Brennstoff in einen heißen Luftstrom (HEIZÖL EL, $p = 1 \text{ bar}$, $\lambda = 1$)

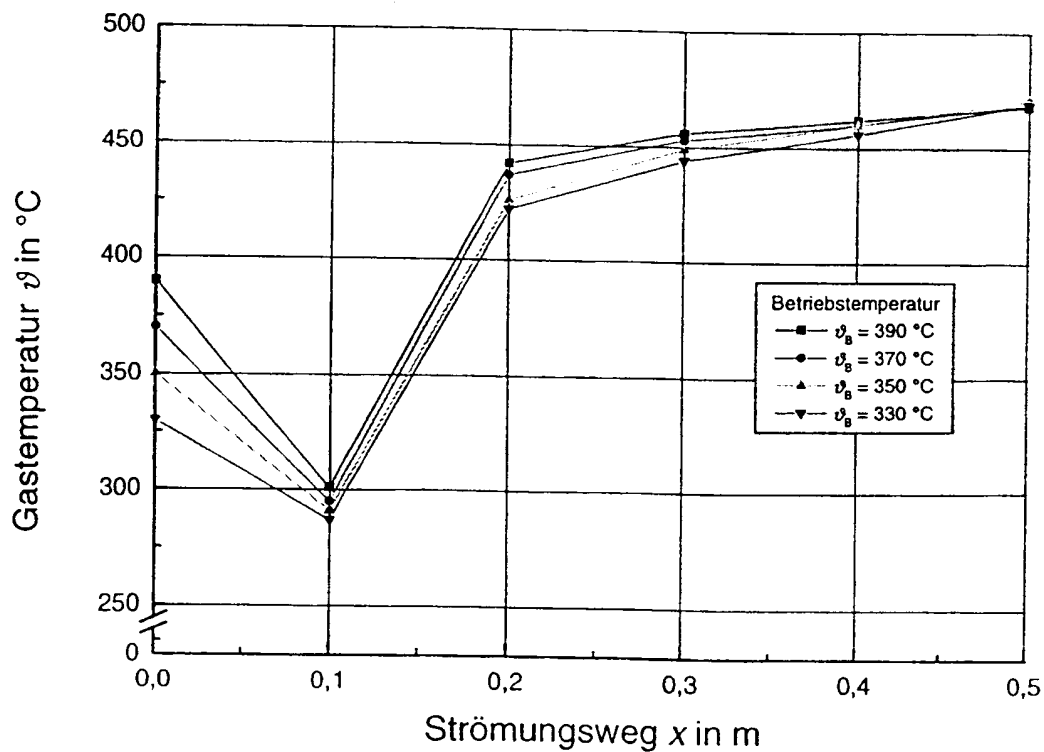


Fig. 4 Temperaturverlauf der Kalten Flamme entlang des Strömungswegs in Abhängigkeit der Betriebstemperatur (HEIZÖL EL, $p = 1 \text{ bar}$, $\lambda = 1$, $t_v = 0.9 \text{ s}$)

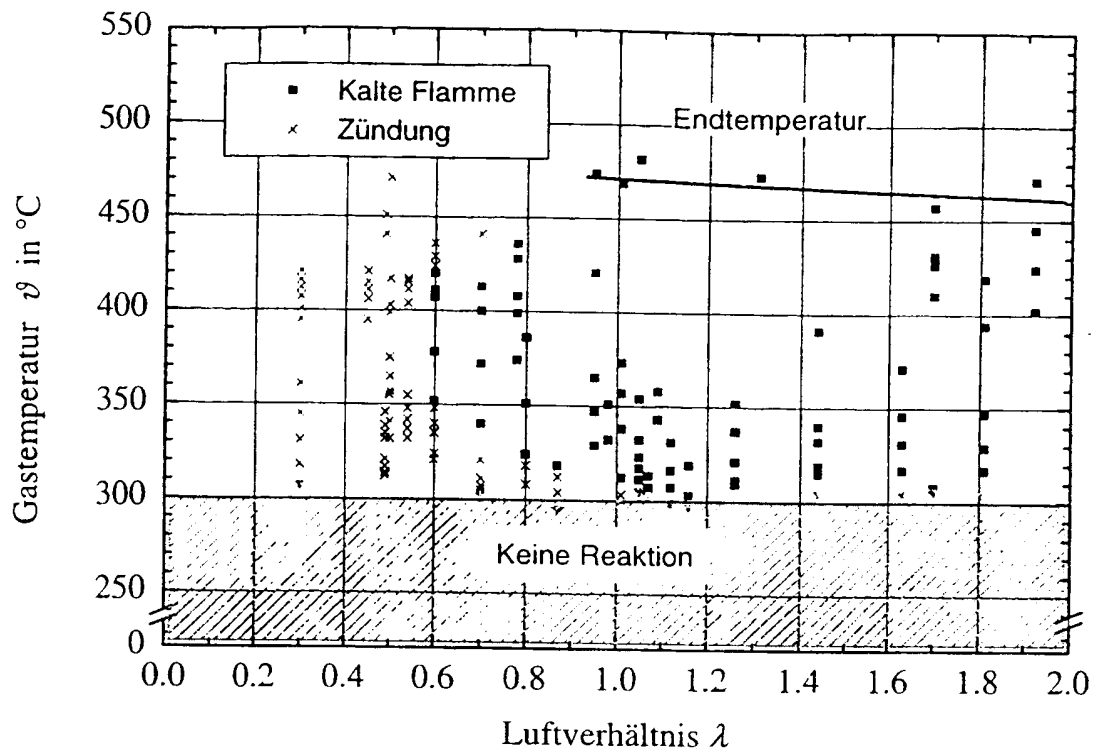


Fig. 5: Bereiche für Startbedingungen der kalten Flamme in Abhängigkeit des Luftverhältnisses (Heizöl EL, $p = 1\text{ bar}$, $t_v = 1\text{ s}$)

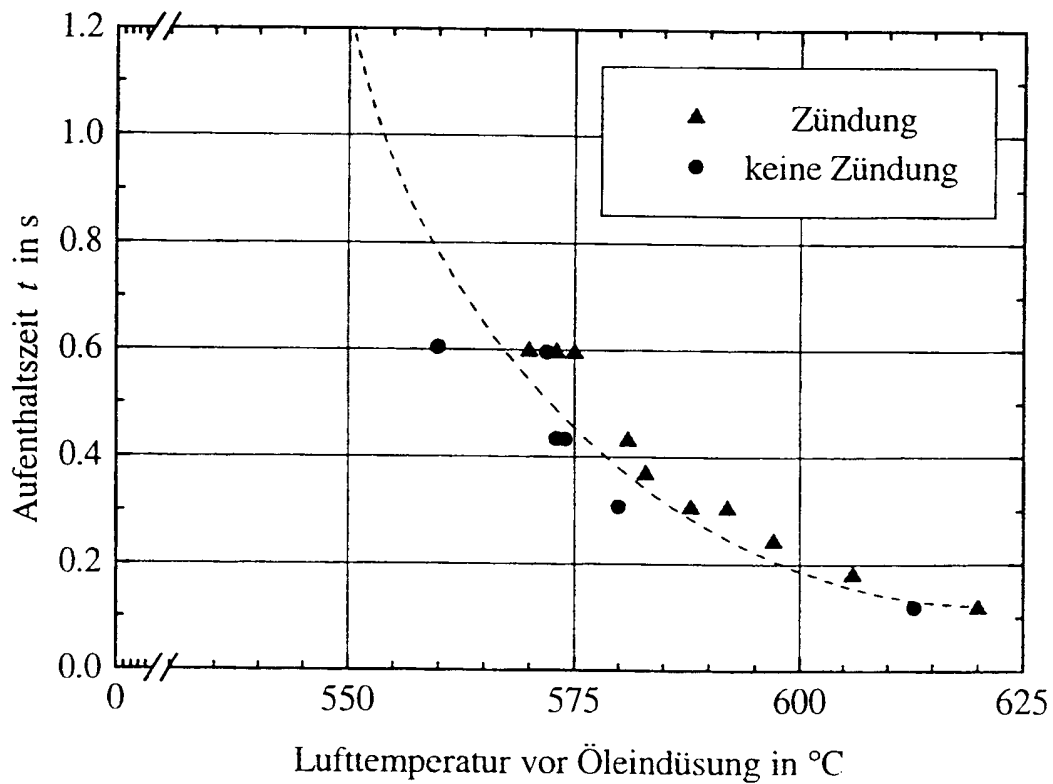


Fig. 6: Darstellung der Zündverzugszeit von Heizöl EL in Abhängigkeit von der Lufttemperatur und der Aufenthaltszeit (Druck $p = 1\text{ bar}$)

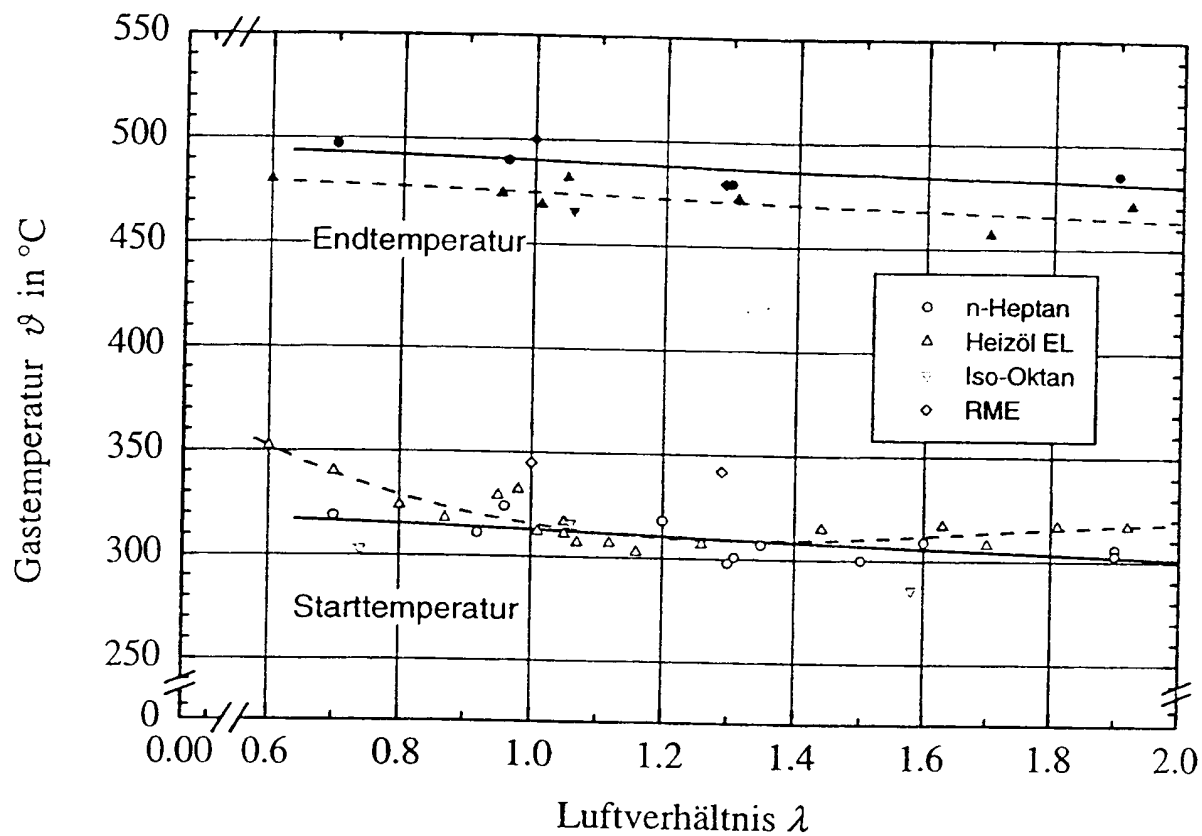


Fig. 7 Start- und Endtemperaturen der Kalten Flamme für unterschiedliche Brennstoffe ($p = 1$ bar)

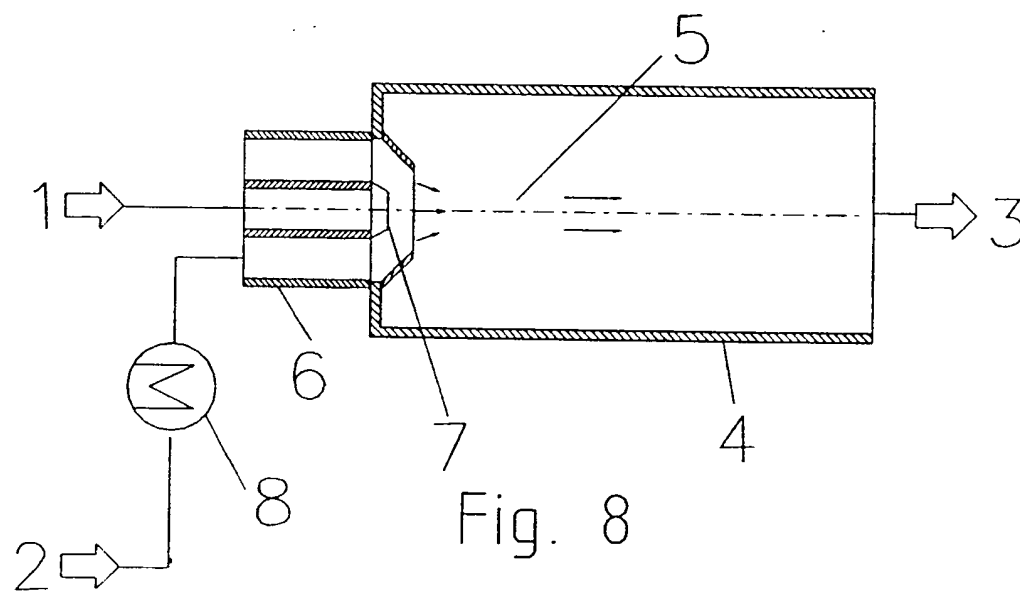


Fig. 9 a)

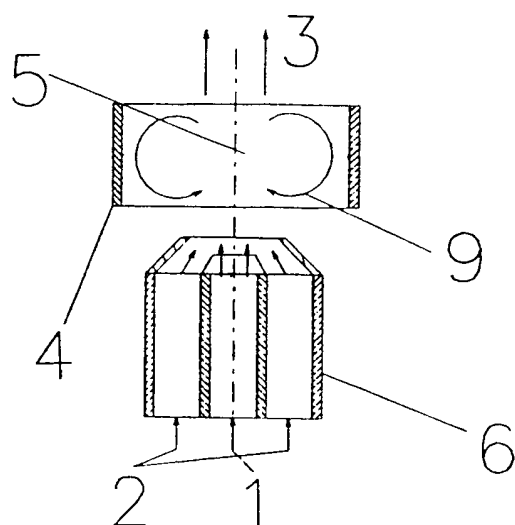


Fig. 9 b)

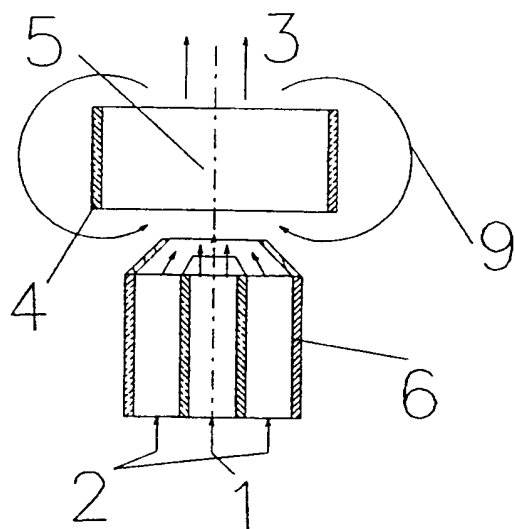
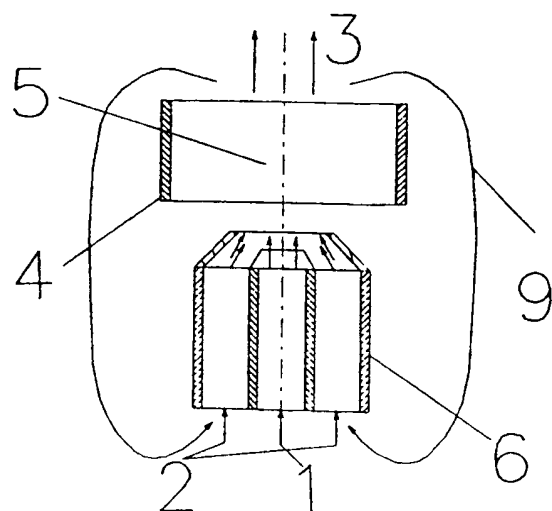
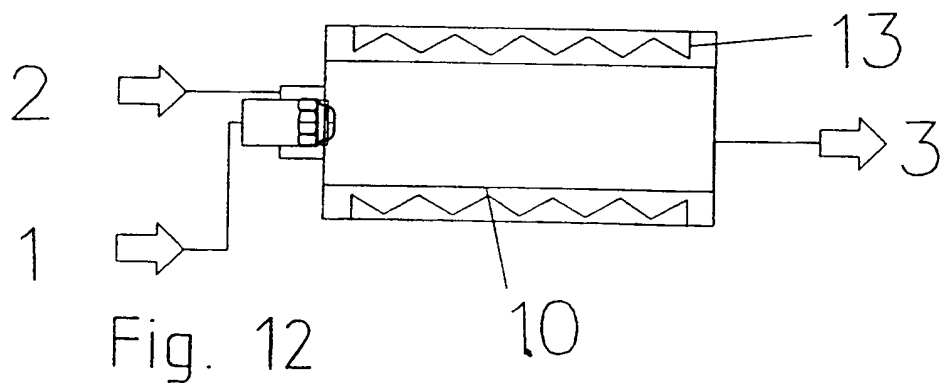
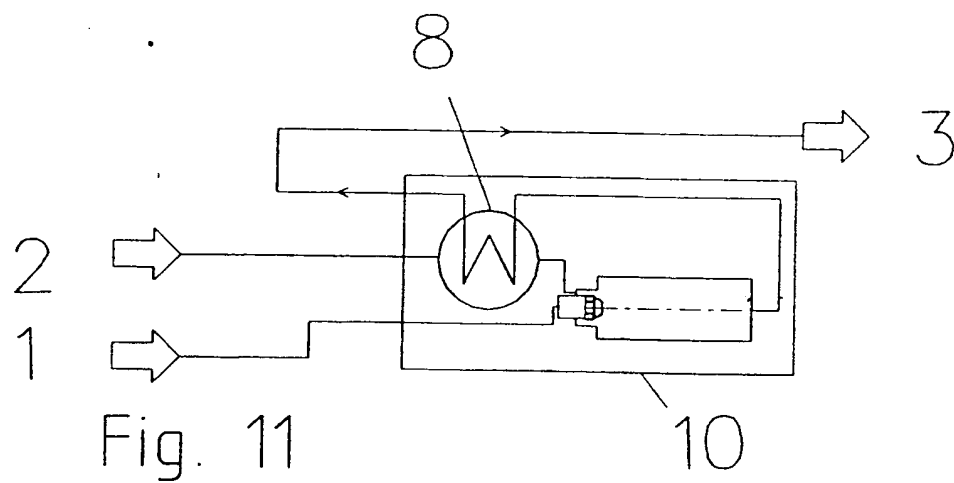
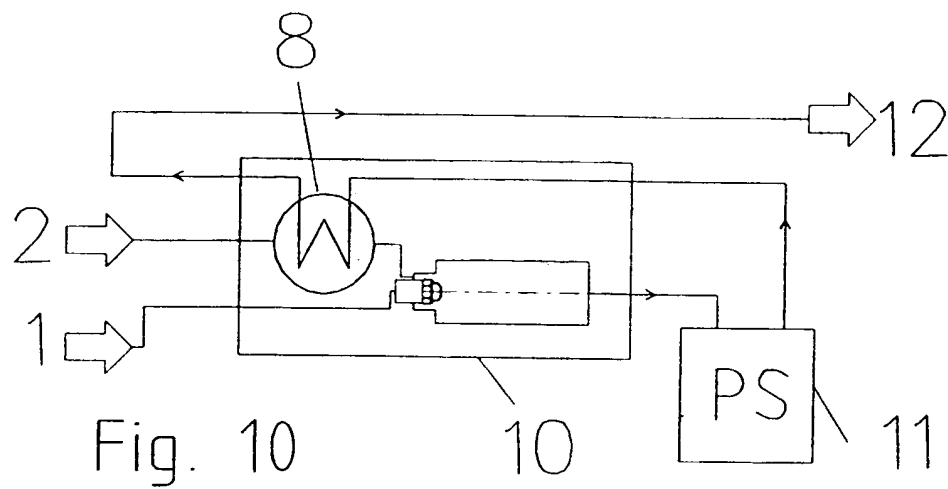


Fig. 9 c)





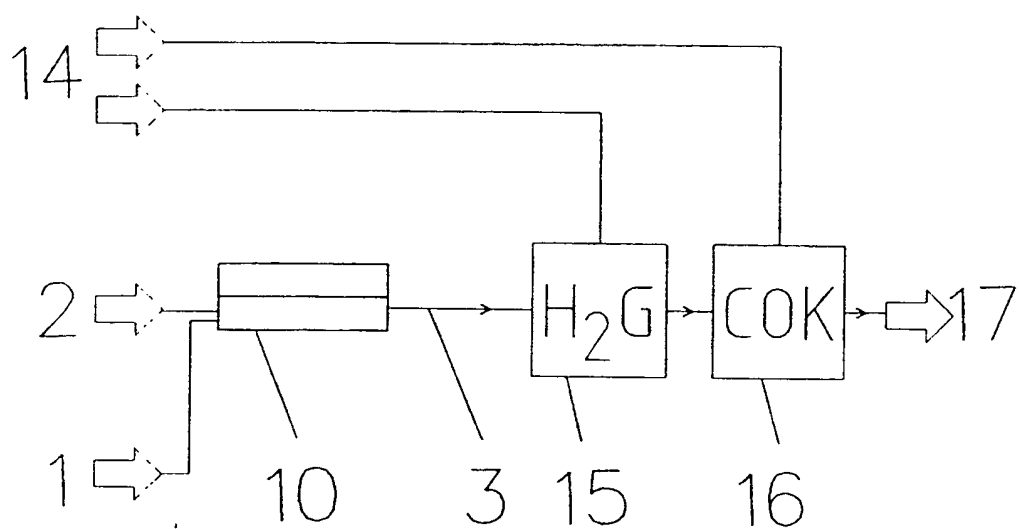


Fig. 13

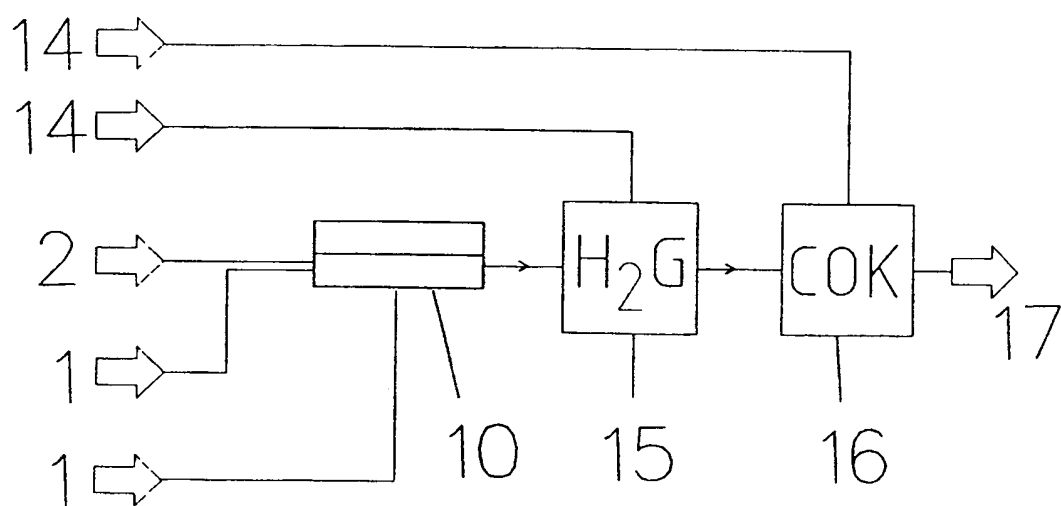
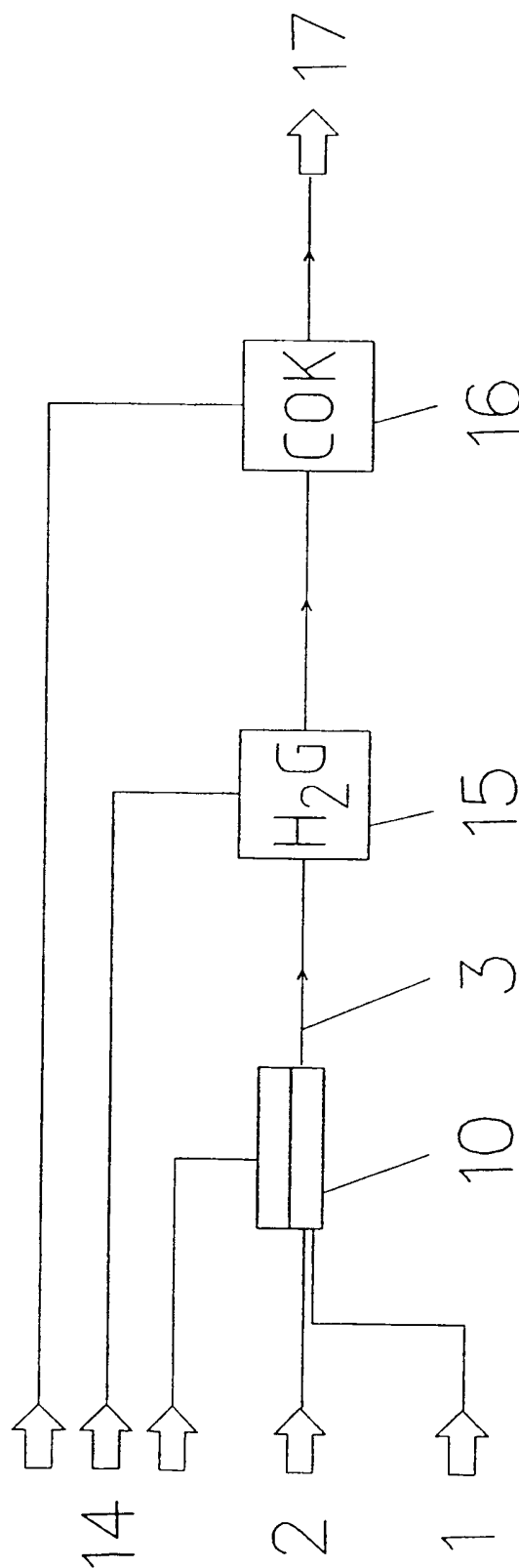


Fig. 14

Fig. 15



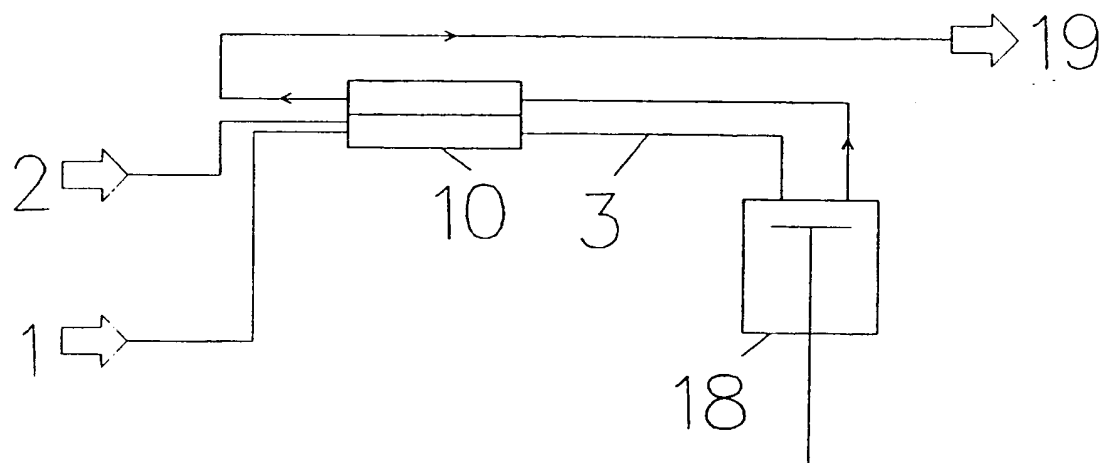


Fig. 16

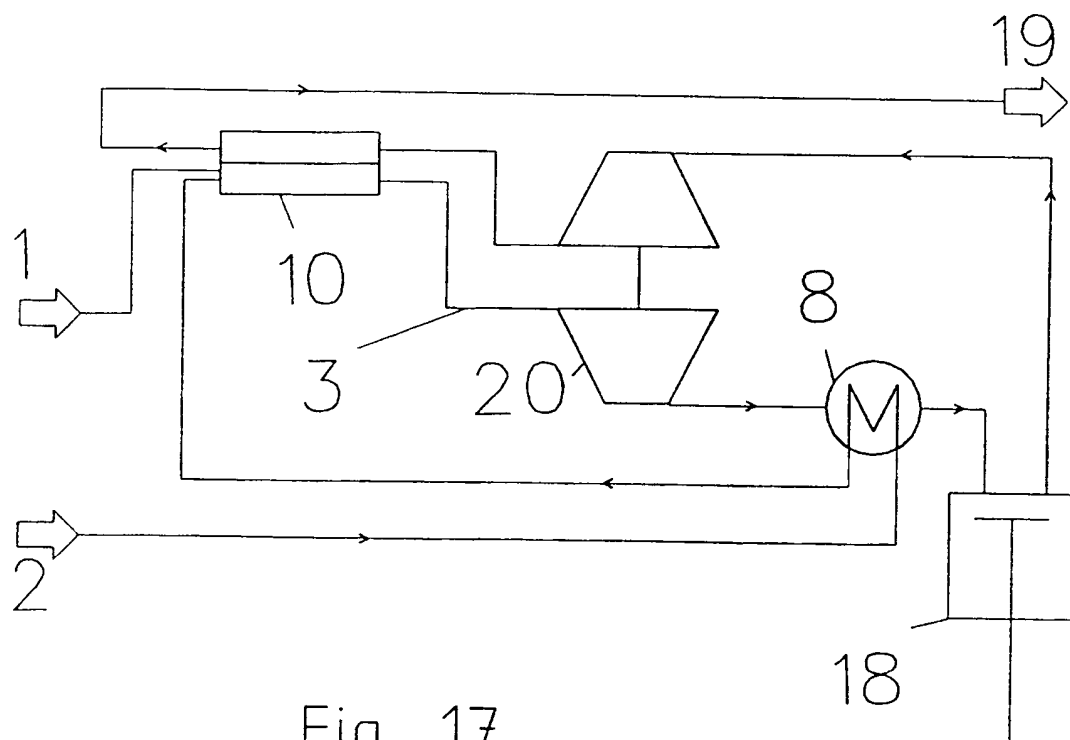


Fig. 17

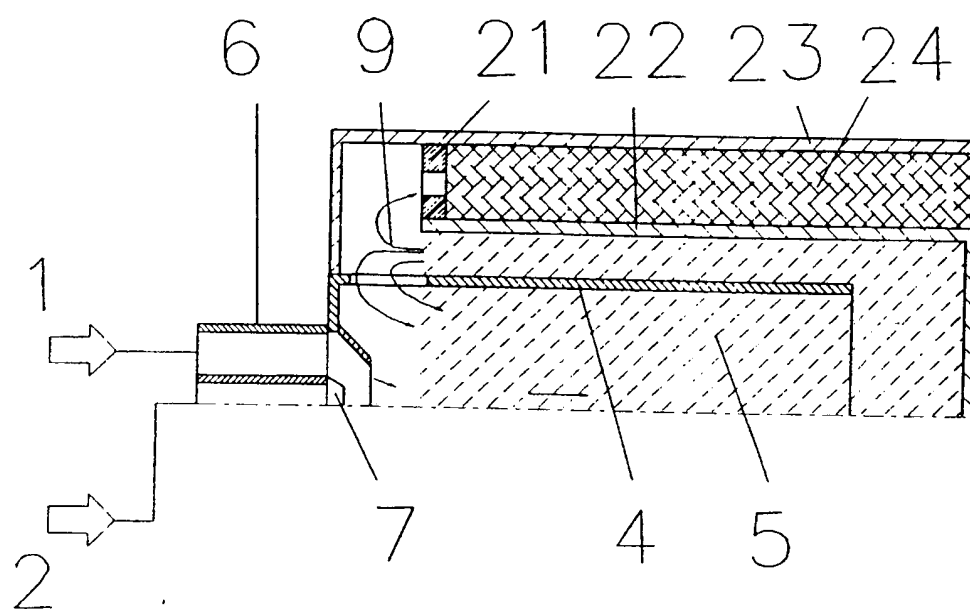


Fig. 18

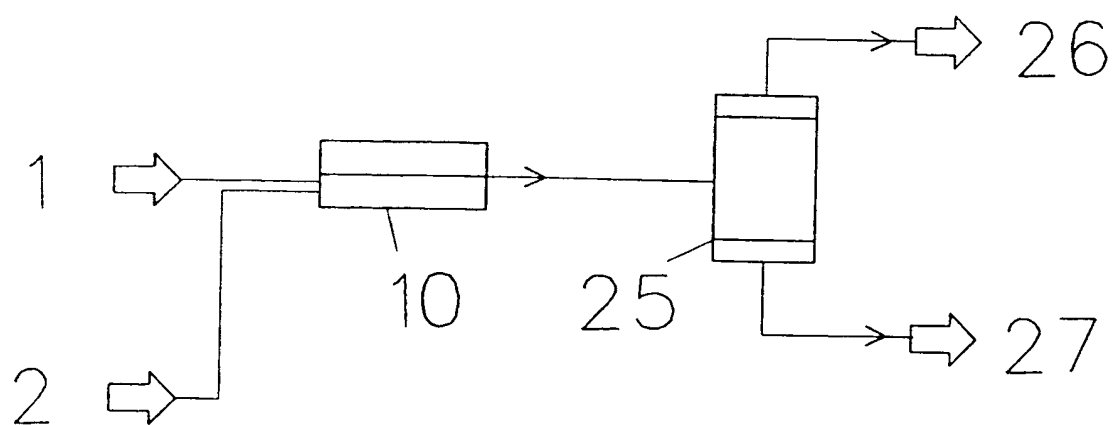
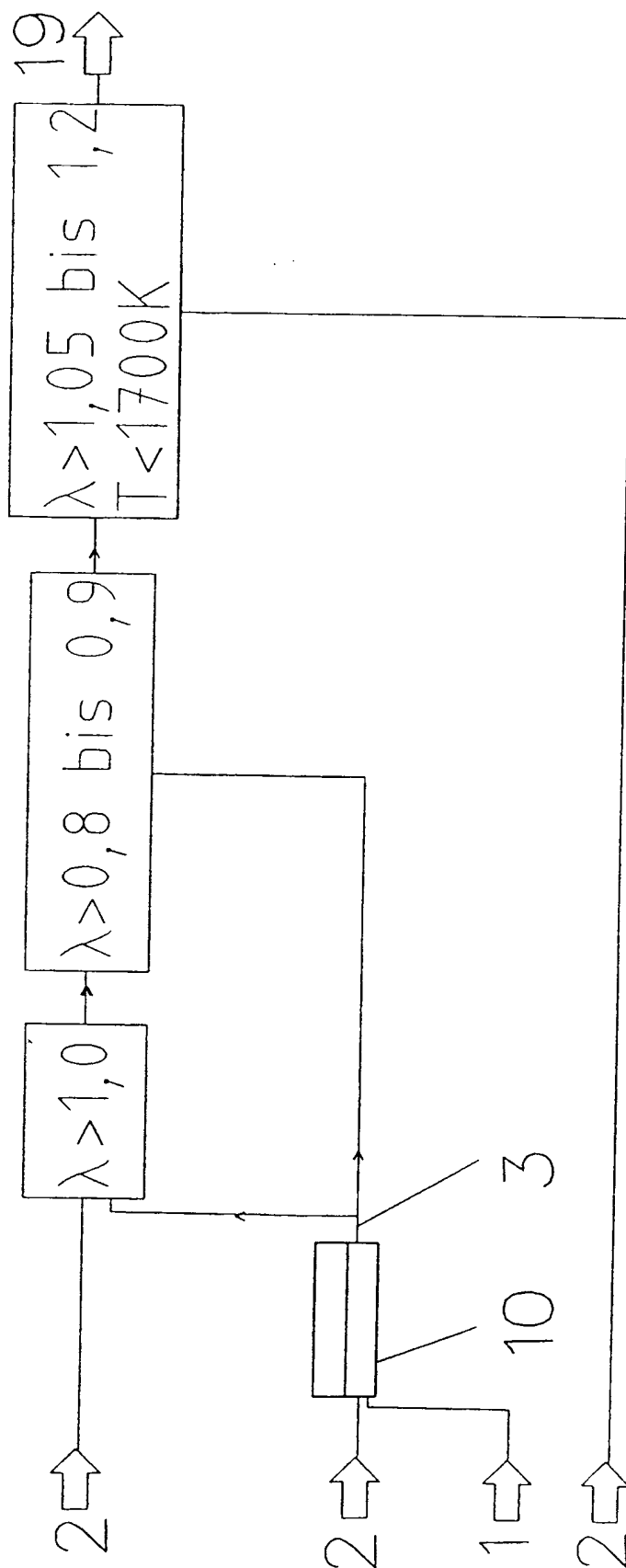


Fig. 19

Fig. 20



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/05429

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 F23C11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F23C C10G C01B H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 18 121 A (SIEMENS AG) 13. November 1997 (1997-11-13) Spalte 4, Zeile 2 - Zeile 57 Abbildung	1, 18-20
A	FR 2 369 914 A (ANVAR) 2. Juni 1978 (1978-06-02) Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 27 Seite 3, Zeile 28 - Seite 4, Zeile 5 Seite 6, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 2 Abbildungen 1, 2	1, 18-20
A	US 4 002 151 A (TOYODA EIJI ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11) Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 22 Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 41 Spalte 6, Zeile 44 - Spalte 7, Zeile 33 Abbildung 3	1, 18-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Coquau, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05429

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 264 435 A (READ JR ARTHUR E ET AL) 28. April 1981 (1981-04-28) Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 54 Spalte 3, Zeile 3 - Spalte 5, Zeile 28 Abbildung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,18-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. ales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05429

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19618121 A	13-11-1997	KEINE	
FR 2369914 A	02-06-1978	DE 2748096 A	18-05-1978
		IT 1089029 B	10-06-1985
		JP 53089279 A	05-08-1978
		NL 7712282 A	11-05-1978
US 4002151 A	11-01-1977	JP 50144816 A	20-11-1975
		AU 8099975 A	11-11-1976
		CA 1029623 A	18-04-1978
		DE 2521257 A	20-11-1975
		FR 2271396 A	12-12-1975
		GB 1503001 A	08-03-1978
		IT 1038121 B	20-11-1979
US 4264435 A	28-04-1981	KEINE	

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 991663wo Me/gn	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05429	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/07/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 29/07/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK F23C11/00		
Anmelder KÖHNE, Heinrich et. al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 11/01/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.11.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Zerf, G Tel. Nr. +49 89 2399 8483



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05429

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-31 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-19 eingegangen am 06/09/2000 mit Schreiben vom 05/09/2000

Zeichnungen, Blätter:

1/12-12/12 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen Behörde in der Sprache: , zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, dass das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, dass die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05429

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	18, 19
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-17
	Nein: Ansprüche	18, 19
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Anspruch 1:

Das Dokument D1: *FR-A-2 369 914 (ANVAR) 2. Juni 1978* wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand des Anspruchs 1 angesehen. Dieses Dokument ein Verfahren zur Verwertung eines Brennstoffes bei dem der Brennstoff und ein vorgewärmter Oxidator in einem Reaktionsraum so in Kontakt gebracht werden, daß exotherme Vorreaktionen in Form einer kalten Flamme initiiert werden (Seite 2, Zeilen 1-14).

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich dadurch von Dokument D1, daß eine Verweilzeit des Gemisches der Endprodukte aus den exothermen Vorreaktionen von $t_v > 25$ ms im Reaktionsraum eingestellt wird und daß eine begrenzte Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone erzielt wird.

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, ein homogeneres und edleres Brenngas-Luftgemisch im Gegensatz zu herkömmlichen Brennern zu erhalten.

Durch eine Verweilzeit von $t_v > 25$ ms des Gemisches der Endprodukte werden die Effekte der kalten Flamme verstärkt und die Verdampfung im Falle der Verwendung von flüssigem Brennstoff unterstützt, was zu einer Verbesserung des Brenngas-Luftgemisches führt. Durch gezielte Maßnahmen der Temperaturregulierung im Bereich der kalten Flamme, z.B. durch Wärmeabfuhr, lassen sich Zündungen im Bereich der Unterstöchiometrie vermeiden und ein sicherer Betrieb der kalten Flamme gewährleisten.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 scheint deshalb die Erfordernisse des Artikels 33(2) und (3) PCT zu erfüllen.

Ansprüche 2-17:

Die Ansprüche **2** bis **17** sind vom Anspruch **1** abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

Anspruch 18 und 19:

Das Produkt, daß nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche **1** bis **17** erhältlich ist, besteht aus Brennstoff, Oxidator und den Rauchgasen, aufgrund des Teilumsatzes des Brennstoffes. Des weiteren hängt die Zusammensetzung stark von den Betriebsparametern der exothermen Vorreaktionen ab. Somit ist die genaue Zusammensetzung des beanspruchten Produktes nicht genau definiert (siehe Abschnitt VIII). Dokument D1 offenbart ebenfalls Produkte die Ergebnis einer kalten Flamme sind mit dem Ziel das Brennstoffgemisch zu veredeln, jedoch stammen diese Produkte aus der Verbrennung von Abfällen, die unter Umständen auch flüssige Stoffe enthalten können. Aus diesem Grund erfüllt weder das Produkt noch die Verwendung dieses Produktes die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT (Neuheit).

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Anspruch **18**: Das Produkt, daß nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche **1** bis **17** erhältlich ist, besteht aus Brennstoff, Oxidator und den Rauchgasen aufgrund des Teilumsatzes des Brennstoffes. Die Zusammensetzung dieses Produktes hängt stark von den

Betriebsparametern der exothermen Vorreaktionen ab. Somit ist die genaue Zusammensetzung des beanspruchten Produktes nicht genau definiert und Anspruch **18** erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT.

Anspruch 19: Das Produkt, daß nach dem Verfahren gemäß Anspruch **9** hergestellt wird stellt das Endprodukt dieses Verfahrens dar. Deshalb ist nicht klar wie dieses Endprodukt in den gesagten Verfahren (nach Anspruch **9**, sowie auch nach den Ansprüchen **1-8** und **10-17**) verwendet wird (Artikel 6 PCT).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verwertung eines Brennstoffes, der eine Ausgangssiedetemperatur oder überwiegend einen Ausgangssiedetemperaturbereich bei 1 bar zwischen 231 K und 830 K aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (a) der Brennstoff bei einem Druck $p \geq 1$ bar mit mindestens einem auf 520 K bis 880 K oder bei niedrigerem Druck mit einer Absenkung des Temperaturbereichs vorgewärmten Oxidator und einem molaren C/O-Verhältnis des Gemisches aus Brennstoff und Oxidators zwischen 1 : 0,14 bis 1 : 25 in einem Reaktionsraum so in Kontakt gebracht wird, dass exotherme Vorreaktionen in Form einer Kalten Flamme initiiert werden, die auch bei homogener Mischung von Brennstoff und Oxidator nur einen Teilumsatz des Brennstoffs und des Oxidators bewirken, und
 - (b) durch Einstellen einer technisch relevanten Verweilzeit t_v des in Schritt a) hergestellten Gemisches in den Reaktionsraum, von $t_v > 25$ ms bei $p \leq 1$ bar und Verweilzeiten, die bei Erhöhung des Druckes unter sonst gleichen Bedingungen kleiner werden, und einer begrenzten Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone mit einem Verhältnis des Wärmekapazitätstroms des Oxidators in der Reaktionszone $\dot{M} \cdot c_p$ zum Produkt aus Brennstoffmassenstrom \dot{M}_b und Heizwert H_u , das im adiabaten Reaktionsraum $\dot{M} \cdot c_p / \dot{M}_b \cdot H_u > 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ist, und/oder über die Reaktorwand mit einer Wärmestromdichte \dot{q} von $\dot{q} < 85 \text{ kW/m}^2$ eine kinetische Reaktionshemmung der Weiterreaktion des bei der Kalten Flamme entstandenen, oxidierbaren Gemisches eintritt, wodurch eine Selbstzündung desselben insbesondere für eine voraussagbare Zeit verhindert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Brennstoff im wesentlichen Kohlenwasserstoffe, Gemische von Kohlenwasserstoffen mit nicht Kohlenwasserstoffen, in Form von Emulsionen und/oder Suspensionen mit in Kohlenwasserstoff im wesentlichen unlöslichen Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, im Gemisch mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff und/oder Alkanolen eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Oxidator Sauerstoff, Ozon, Luft, Abgase aus überstöchiometrischer Verbrennung, eine Sauerstoff enthaltene Verbindung, wie Peroxide enthaltene Verbindung, Schwefeloxide, Stickoxide (N_2O oder NO_x) ist.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei durch Abkühlung eine mindestens teilweise Vernebelung des Produktes nach Anspruch 1 (b) erzielt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Gemisch aus Schritt (b) von Anspruch 1 in ein System der Stufe (a) des Anspruchs 1 mindestens teilweise zurückgeführt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Starttemperatur der exothermen Vorreaktionen durch Druckerniedrigung des Gemisches von Oxidator und Brennstoff durch Rezirkulation zumindest eines Teils des Gemisches der Stufe (b) des Anspruchs 1 und/oder Zugabe eines Katalysators gesenkt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die zur Initiierung der Reaktionen der Stufe (a) aus Anspruch 1 notwendige Energie aus der exothermen Vorreaktion gemäß Stufe (a) des Anspruchs 1 und/oder durch Einkopplung von Energie aus einem nachgeschalteten Prozess bezogen wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Gemisch der Stufe (b) des Anspruchs 1 bei einem niedrigeren Temperaturbereich kondensiert, als demjenigen, der dem Ausgangssiedetemperaturbereich des Brennstoffs entspricht.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Aufbereitung und/oder Veredelung von Brennstoffen, insbesondere in Raffinerien, der Synthesegasherstellung, der Schutzgasherstellung, zur Bereitstellung von gasförmigen Brennstoffen für Brennstoffzellen, zur Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen und/oder Feuerungsanlagen, zur Trennung von Stoffströmen von Begleitstoffen.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Antrieb von mobilen Vorrichtungen, wie Fahrzeugen.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Einsatz in immobilen Vorrichtungen, wie Vorrichtungen zur Kraft-, Stromerzeugung und/oder Wärmebereitstellung.
12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei als Oxidator vorzugsweise Luft und/oder Sauerstoff verwendet wird und die Edukte aus Schritt (a) von Anspruch 1 unterstöchiometrisch, vorzugsweise bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,2$ bis $0,7$, zugeführt werden.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei dem Gemisch der Stufe (b) des Anspruchs 1 ein weiterer Stoffstrom zugeführt wird, der dem in Anspruch 2 definierten Brennstoff oder auch nicht Kohlenwasserstoffen, insbesondere wasserstoffhaltigen Stoffen, entspricht.

14. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Produkt aus Stufe (b) von Anspruch 1 durch technisch bekannte Verfahrensschritte, vorzugsweise der partiellen Oxidation, der Dampfreformierung und/oder der Shiftgasreaktion (Wassergasreaktion) in ein für Brennstoffzellen geeignetes Brenngas, wie beispielsweise Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und/oder kurzkettige Kohlenwasserstoffe, überführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 9 und/oder 14, wobei die Brennstoffzelle eine Membranbrennstoffzelle (PEMFC) ist.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei das Gemisch aus Stufe (b) des Anspruchs 1 zumindest teilweise einer Druckerhöhung unterzogen wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei das Gemisch der Stufe (b) des Anspruchs 1 zumindest teilweise einem Trennprozess, vorzugsweise einem thermischen Trennprozess, unterzogen wird.
18. Produkt erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei als Brennstoff bei Normalbedingungen feste Brennstoffe ausgenommen sind.
19. Verwendung des Produktes, das nach dem Verfahren gemäß Anspruch 9 hergestellt wird, in einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17.

09/744752

JC02 Rec'd PCT/PTO 29 JAN 2001

Amended claims
as filed on
September 5, 2000

CLAIMS:

(amended)

1. A process for the utilization of a fuel having an initial boiling temperature or prevailing initial boiling temperature range at 1 bar of between 231 K and 830 K, characterized in that:
 - (a) the fuel is contacted with at least one oxidant preheated to from 520 K to 880 K at a pressure, p , of ≥ 1 bar, or at a lower pressure with a reduction of the temperature range, and a C/O molar ratio of the mixture of fuel and oxidant of between 1:0.14 and 1:25 in a reaction space to initiate exothermic prereactions in the form of a cool flame which cause only partial conversion of the fuel and oxidant even when the fuel and oxidant are homogeneously mixed; and
 - (b) a kinetic reaction inhibition of the further reaction of the oxidizable mixture formed in the cool flame is provided by adjusting a technically relevant dwelling time t_v of the mixture prepared in step (a) in the reaction space of $t_v > 25$ ms at $p \leq 1$ bar, and dwelling times which become shorter when the pressure is increased under otherwise equal conditions, and a limited heat dissipation from the reaction zone with a ratio of the heat capacity flow of the oxidant in the reaction zone, $\dot{M} \cdot c_p$, to the product of fuel mass flow, \dot{M}_b , and heating value, H_u , which is, in the adiabatic reaction space, $\dot{M} \cdot c_p / \dot{M}_b \cdot H_u > 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, and/or through the reactor wall with a heat flow density, \dot{q} , of $\dot{q} < 85 \text{ kW/m}^2$, whereby auto-ignition of the mixture is prevented, especially for a predictable period of time.
2. The process according to claim 1, wherein hydrocarbons, mixtures of hydrocarbons with non-hydrocarbons in the form of emulsions and/or suspensions with liquids substantially insoluble in hydrocarbon, especially water in admixture with ammonia, hydrogen sulfide and/or alkanols, are essentially used as said fuels.

3. The process according to claim 2, wherein said oxidant is oxygen, ozone, air, exhaust gases from superstoichiometric combustion, an oxygen-containing compound, such as a compound containing peroxides, sulfur oxides, nitrogen oxides (N_2O or NO_x).
4. The process according to at least one of claims 1 to 3, wherein at least partial atomization of the product from claim 1 (b) is achieved by cooling.
5. The process according to at least one of claims 1 to 4, wherein the mixture from step (b) of claim 1 is at least partially recirculated into a system of step (a) of claim 1.
6. The process according to at least one of claims 1 to 5, wherein the starting temperature of the exothermic prereactions is lowered by a pressure reduction of the mixture of oxidant and fuel, by recirculation of at least part of the mixture of step (b) of claim 1, and/or by the addition of a catalyst.
7. The process according to claim 6, wherein the energy necessary for initiating the reactions of step (a) of claim 1 is obtained from the exothermic pre-reaction according to step (a) of claim 1 and/or by introducing energy from a downstream process.
8. The process according to at least one of claims 1 to 7, wherein the mixture of step (b) of claim 1 will condense at a lower temperature range than that corresponding to the initial boiling temperature range of the fuel.
9. The process according to at least one of claims 1 to 8 for the processing and/or refining of fuels, especially in refining plants, in synthesis gas production, protective gas production, for the provision of gaseous fuels for fuel cells, for combustion in combustion engines and/or firing plants, for the separation of product streams from accompanying substances.
10. The process according to at least one of claims 1 to 9 for driving mobile devices, such as vehicles.

11. The process according to at least one of claims 1 to 9 for use in immobile devices, such as devices for the generation of mechanical or electric power and/or heat.
12. The process according to claim 9, wherein air and/or oxygen is preferably used as the oxidant, and the educts from step (a) of claim 1 are supplied substoichiometrically, preferably at an air ratio of $\lambda = 0.2$ to 0.7 .
13. The process according to at least one of claims 1 to 12, wherein an additional product stream essentially consisting of fuels as defined in claim 2 or non-hydrocarbons, especially materials containing water, is supplied to step (b) of claim 1.
14. The process according to claim 9, wherein the product obtained from step (b) of claim 1 is converted to a fuel gas suitable for fuel cells, such as hydrogen, carbon monoxide and/or short-chained hydrocarbons, by technically known process steps, preferably partial oxidation, steam reforming and/or shift conversion (water-gas reaction).
15. The process according to claims 9 and/or 14, wherein said fuel cell is a membrane fuel cell (PEMFC).
16. The process according to at least one of claims 1 to 15, wherein the mixture from step (b) of claim 1 is subjected, at least partially, to an increase in pressure.
17. The process according to at least one of claims 1 to 16, wherein the mixture from step (b) of claim 1 is subjected, at least partially, to a separation process, preferably a thermal separation process.
18. A product obtainable by the process according to at least one of claims 1 to 17, with the proviso that fuels which are solid under normal conditions are excluded.

19. Use of the product prepared by the process according to claim 9 in a process according to at least one of claims 1 to 17.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MEYERS, Hans-Wilhelm
Postfach 10 22 41
D-50462 Köln
ALLEMAGNE

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
18. NOV 1999											

Date of mailing (day/month/year) 08 November 1999 (08.11.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 991663wo	
International application No. PCT/EP99/05429	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)	Priority date (day/month/year) 29 July 1998 (29.07.98)
Applicant KÖHNE, Heinrich et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
29 July 1998 (29.07.98)	198 34 051.6	DE	05 Octo 1999 (05.10.99)
21 Dec 1998 (21.12.98)	198 60 308.8	DE	05 Octo 1999 (05.10.99)
14 June 1999 (14.06.99)	199 27 045.7	DE	05 Octo 1999 (05.10.99)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Marc Salzman Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

Av	K	Sg	W	Da	Hi	HP	JM	TW	JH	KB
18. FEB. 2000										
K	/24.11.00 PCT									

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:
MEYERS, Hans-Wilhelm
Postfach 10 22 41
D-50462 Köln
ALLEMAGNE

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year) 10 February 2000 (10.02.00)		
Applicant's or agent's file reference 991663wo		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/EP99/05429	International filing date (day/month/year) 29 July 1999 (29.07.99)	Priority date (day/month/year) 29 July 1998 (29.07.98)
Applicant KÖHNE, Heinrich et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,EP,IL,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

**AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,
HU,ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,
SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW**

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
10 February 2000 (10.02.00) under No. WO 00/06948

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

04.11.99
61

To:

MEYERS, Hans-Wilhelm
Postfach 10 22 41
D-50462 Köln
ALLEMAGNE

m	Sg	W	D	H	HP	ME	TW	JH	K
18. NOV. 1999									
Hofmann									

Date of mailing (day/month/year) 04 November 1999 (04.11.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 991663wo	International application No. PCT/EP99/05429

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

KÖHNE, Heinrich (all designated States)
LUCKA, Klaus et al (for US)

International filing date : 29 July 1999 (29.07.99)
Priority date(s) claimed : 29 July 1998 (29.07.98)
21 December 1998 (21.12.98)
14 June 1999 (14.06.99)
Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 30 September 1999 (30.09.99)
List of designated Offices :

AP : GH,GM,KE,LS,MW,SD,SL,SZ,UG,ZW

EA : AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM

EP : AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE

OA : BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG

National : AE,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CU,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,GB,GD,GE,
GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,
NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Beate Giffo-Schmitt

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Continuation of Form PCT/IB/301

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

Date of mailing (day/month/year) 04 November 1999 (04.11.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 991663wo	International application No. PCT/EP99/05429

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☐ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9

Applicant's or agent's file reference 991663wo Me/gn	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT IPEA 416)	
International application No. PCT/EP99/05429	International filing date (<i>day month year</i>) 29 July 1999 (29.07.99)	Priority date (<i>day month year</i>) 29 July 1998 (29.07.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC F23C 11/00		
Applicant KÖHNE, Heinrich		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>4</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

RECEIVED
MAY - 2 2000
PCT INTERNATIONAL

Date of submission of the demand 11 January 2000 (11.01.00)	Date of completion of this report 10 November 2000 (10.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/05429

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments)*

☐ the international application as originally filed.

☒ the description. pages 1-31, as originally filed.

pages _____, filed with the demand.

pages _____, filed with the letter of _____

pages _____, filed with the letter of _____

☒ the claims. Nos. _____, as originally filed.

Nos. _____, as amended under Article 19.

Nos. _____, filed with the demand.

Nos. 1-19, filed with the letter of 06 September 2000 (06.09.2000)

Nos. _____, filed with the letter of _____

☒ the drawings. sheets/fig 1/12-12/12, as originally filed.

sheets/fig _____, filed with the demand.

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description. pages _____

☐ the claims. Nos. _____

☐ the drawings. sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT/EP 99/05429

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 17	YES
	Claims	18, 19	NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 17	YES
	Claims	18, 19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claim 1:

Document D1: *FR-A-2 369 914 (ANVAR) 2 June 1978* is considered to be the closest prior art for the subject matter of Claim 1. That document discloses a method for utilizing a fuel wherein the fuel and a pre-heated oxidator are brought into contact in a reaction chamber, initiating exothermic pre-reactions in the form of a cold flame (page 2, lines 1 - 14).

The subject matter of Claim 1 differs from document D1 in that a residence time of the mixture of the end products of the exothermic pre-reactions of $t_v > 25$ ms is adjusted in the reaction chamber and in that limited removal of heat from the reaction zone is achieved.

The problem to be solved by the present invention would therefore appear to be to obtain a richer, more homogeneous fuel-air mixture than in conventional burners.

With a residence time of the mixture of the end products of the exothermic pre-reactions of $t_v > 25$ ms, the effects of the cold flame are intensified and damping is promoted when

.../...

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT/EP 99/05429

(Continuation of V.2)

liquid fuel is used, yielding an improved fuel-air mixture. Specific measures of temperature regulation in the region of the cold flame, for example by heat removal, prevent ignitions in the understoichiometric range and ensure more reliable operation of the cold flame.

Consequently, the subject matter of Claim 1 appears to meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

Claims 2 - 17:

Claims 2 to 17 are dependent on Claim 1 and therefore they, too, meet the requirements of the PCT with regard to novelty and inventive step.

Claims 18 and 19:

The product obtainable by a method according to any one of the Claims 1 to 17 consists of fuel, oxidator and the flue gases, because of the partial conversion of the fuel. Furthermore, the composition is markedly dependent on the operating parameters of the exothermic pre-reactions. Consequently, the exact composition of the claimed product is not precisely defined (see Box VIII). Document D1 likewise discloses products resulting from a cold flame whose purpose is to enrich the fuel mixture, but those products arise from the combustion of waste which may, on occasion, also contain liquid substances. For this reason, neither the product nor its use meets the requirements of PCT Article 33(2) (novelty).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No
PCT/EP 99/05429

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted

Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite document D1 or indicate the relevant prior art disclosed therein.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No
PCT/EP 99/05429

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made

Claim 18: The product obtainable by a method according to any one of the Claims 1 to 17 consists of fuel, oxidator and the flue gases, because of the partial conversion of the fuel. The composition is markedly dependent on the operating parameters of the exothermic pre-reactions. Consequently, the exact composition of the claimed product is not precisely defined and Claim 18 does not meet the requirements of PCT Article 6.

Claim 19: The product obtainable by a method according to Claim 9 is the end product of that method. It is therefore not clear how this end product is used in said method (according to Claim 9, and also according to Claims 1 - 8 and 10 - 17) (PCT Article 6).

**VERTAUSCH ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 991663wo	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 05429	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/07/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/07/1998
Anmelder KÖHNE, Heinrich et. al.		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerisierter Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerisierter Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerisierter Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 3

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Die Zusammenfassung wird wie folgt geändert:

Zeile 1, streichen von "eine" bis Zeile 2 "überwiegend"
Zeile 5, streichen von "oder" bis Zeile 6 "Temperaturbereichs"
Zeile 13, streichen von "und" bis Zeile 14 "werden"
Zeile 15, streichen von "mit" bis Zeile 18 "ist"
Zeile 18, streichen von "mit" bis Zeile 19 "kW/m²"

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 F23C11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 F23C C10G C01B H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 18 121 A (SIEMENS AG) 13. November 1997 (1997-11-13) Spalte 4, Zeile 2 - Zeile 57 Abbildung	1, 18-20
A	FR 2 369 914 A (ANVAR) 2. Juni 1978 (1978-06-02) Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 27 Seite 3, Zeile 28 - Seite 4, Zeile 5 Seite 6, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 2 Abbildungen 1, 2	1, 18-20
A	US 4 002 151 A (TOYODA EIJI ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11) Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 22 Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 41 Spalte 6, Zeile 44 - Spalte 7, Zeile 33 Abbildung 3	1, 18-20

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

29. November 1999

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

08/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Coquau, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 264 435 A (READ JR ARTHUR E ET AL) 28. April 1981 (1981-04-28) Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 54 Spalte 3, Zeile 3 - Spalte 5, Zeile 28 Abbildung —————	1,18-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05429

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19618121	A	13-11-1997	NONE	
FR 2369914	A	02-06-1978	DE 2748096 A IT 1089029 B JP 53089279 A NL 7712282 A	18-05-1978 10-06-1985 05-08-1978 11-05-1978
US 4002151	A	11-01-1977	JP 50144816 A AU 8099975 A CA 1029623 A DE 2521257 A FR 2271396 A GB 1503001 A IT 1038121 B	20-11-1975 11-11-1976 18-04-1978 20-11-1975 12-12-1975 08-03-1978 20-11-1979
US 4264435	A	28-04-1981	NONE	